Zur Kenntnis organo-substituierter Oligophosphane

Max van Ghemen

1962

Zur Kenntnis organo-substituierter Oligophosphane

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Max van Ghemen

aus

München

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: Prof.Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 2. 1962

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. -Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. -Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

möchte ich für seine stets großzügig gewährte Unterstützung und Förderung besonders herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung und Aufgabenstellung 1

Beschreibung der Ergebnisse

A. Darstellung von Oligophosphanen durch Kondensation von Organohalogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mittels Quecksilber 5

I. Phenylierte Oligophosphane 6

1. Umsetzung von Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ mit überschüssigem Quecksilber in Benzol 6

2. Umsetzung von Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ mit überschüssigem Quecksilber in Benzol 8

3. Umsetzung von Diphenyl-brom-phosphan Ph_2PBr mit überschüssigem Quecksilber in Benzol 8

II. Äthylierte Oligophosphane 9

1. Umsetzung von Äthyl-dichlor-phosphan $ÄtPCl_2$ mit überschüssigem Quecksilber in Benzol 9

B. Darstellung von Oligophosphanen durch Kondensation von Organohalogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Organo-phosphanen $R_{3-n}PH_n$ 9

I. In Abwesenheit eines Kondensationsmittels 10

1. Umsetzung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH mit Phenyl-dichlorphosphan $PhPCl_2$ (Molverhältnis 2:1) in Äther 10

2. Umsetzung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH mit Phenyl-dibromphosphan $PhPBr_2$ (Molverhältnis 2:1) in Äther 11

II. In Anwesenheit eines Kondensationsmittels 11

1. Umsetzung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH mit Phenyl-dibromphosphan $PhPBr_2$ (Molverhältnis 2:1) in Gegenwart von Triäthyl-amin 11

C. Darstellung von Oligophosphanen durch Kondensation von Organohalogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Organo-alkali-phosphanen $R_{3-n}PM_n$ 13

I. Triphosphane 13

1. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ in Äther und Benzol 13

2. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ (Molverhältnis 2:1) in Tetrahydrofuran 15

3. Umsetzung von Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 mit überschüssigem Methyljodid MeJ 16

4. Umsetzung von überschüssigem Diäthyl-phosphan-lithium $Ät_2PLi$ mit Äthyl-dichlor-phosphan $ÄtPCl_2$ in Äther 18

Seite

II. Tetraphosphane 19

1. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-tribromid PBr_3 in Äther und Benzol bei -40° und 0°C 19

2. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-tribromid PBr_3 und Phosphor-trichlorid PCl_3 in Benzol und Äther bei Zimmertemperatur 20

3. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 3:1) in Tetrahydrofuran 20

4. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 2:1) in Tetrahydrofuran 22

5. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran 23

6. Diskussion der Reaktion zwischen Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa und Phosphor-trichlorid PCl_3 23

7. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-oxy-chlorid $POCl_3$ (Molverhältnis 3:1) in Tetrahydrofuran 27

8. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-thio-chlorid $PSCl_3$ (Molverhältnis 3:1) in Tetrahydrofuran 28

9. Umsetzung von Diäthyl-phosphan-lithium $Ät_2PLi$ mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 3:1) in Äther 28

III. Hexaphosphane 29

1. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Tetrajod-diphosphan J_2P-PJ_2 in Benzol 29

IV. Dekaphosphane 30

1. Umsetzung von Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 3:2) in Äther . . 30

2. Kalottenmodell des Hexaphenyl-dekaphosphans $P_{10}Ph_6$ 33

3. Umsetzung von Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ mit Phosphor-oxy-chlorid $POCl_3$ (Molverhältnis 3:2) in Äther 35

Beschreibung der Versuche

I. Arbeitsmethodik 37

1. Apparative Anordnungen 37

2. Analysenmethoden 37

II. Ausgangspräparate 38

Seite

III. Umsetzung von Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Quecksilber 43

Versuch 1: Umsetzung von $PhPBr_2$ mit überschüssigem Hg . . 43

Versuch 2: Umsetzung von $PhPCl_2$ mit überschüssigem Hg . . . 44

Versuch 3: Umsetzung von Ph_2PBr mit überschüssigem Hg . . 44

Versuch 4: Umsetzung von $ÄtPCl_2$ mit überschüssigem Hg . . . 45

IV. Umsetzung von Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Organo-phosphanen $R_{3-n}PH_n$ 45

Versuch 5: Umsetzung von Ph_2PH mit $PhPCl_2$ im Molverhältnis 2:1 45

Versuch 6: Umsetzung von Ph_2PH mit $PhPBr_2$ im Molverhältnis 2:1 46

Versuch 7: Umsetzung von Ph_2PH mit $PhPBr_2$ im Molverhältnis 2:1 in Gegenwart von $NÄt_3$ 47

V. Umsetzung von Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Organo-alkali-phosphanen $R_{3-n}PM_n$ 48

1. Triphosphane 48

Versuch 8a: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit $PhPCl_2$ in Äther und Benzol 48

Versuch 8b: Umsetzung von Ph_2PNa mit $PhPCl_2$ im Molverhältnis 2:1 in Tetrahydrofuran 49

Versuch 9: Umsetzung von P_3Ph_5 mit überschüssigem MeJ . . . 50

Versuch 10: Umsetzung von überschüssigem $Ät_2PLi$ mit $ÄtPCl_2$. 51

2. Tetraphosphane 53

Versuch 11: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit PBr_3 bei -40° und 0°C 53

Versuch 12: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit PBr_3 bei Zimmertemperatur 54

Versuch 13: Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 3:1 55

Versuch 14: Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 2:1 57

Versuch 15: Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 1:1 59

Versuch 16: Umsetzung von Ph_2PNa mit $POCl_3$ im Molverhältnis 3:1 61

Versuch 17: Umsetzung von Ph_2PNa mit $PSCl_3$ im Molverhältnis 3:1 62

Versuch 18: Umsetzung von $Ät_2PLi$ mit PCl_3 im Molverhältnis 3:1 62

Seite

3. Hexaphosphane 64

Versuch 19: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit P_2J_4 . . 64

4. Dekaphosphane 66

Versuch 20: Umsetzung von $PhPLi_2$ mit PCl_3 im Molverhältnis 3:2 66

Versuch 21: Umsetzung von $PhPLi_2$ mit $POCl_3$ im Molverhältnis 3:2 68

Zusammenfassung 69

Einleitung und Aufgabenstellung

Der Phosphor weist in seinen Verbindungen meist eine Koordinationszahl von 3 oder 4, in untergeordnetem Maße eine solche von 5 oder 6 auf.

Die vierbindige Form, in der die vier Liganden entsprechend einer sp^3-Hybridisierung tetraedrisch um das Phosphoratom angeordnet sind, liegt hierbei im Vergleich zu den Verbindungen anderer Koordinationszahlen energetisch gesehen am günstigsten [1].

In der dreibindigen Form, der die p^3-Konfiguration mit mehr oder weniger stark ausgebildetem sp^3-Hybridcharakter zukommt, verfügt der Phosphor noch über ein freies Elektronenpaar, das er durch Anlagerung eines Akzeptormoleküls unter Ausbildung der Viererkoordination in Bindung zu bringen bestrebt ist. In der Komplexchemie spielt daher der dreibindige Phosphor als Elektronendonator eine große Rolle. Auch die meisten Umlagerungen und Reaktionen am dreibindigen Phosphor verlaufen über intermediär gebildete Komplexverbindungen infolge Anlagerung elektrophiler Teilchen, so daß dem dreibindigen Phosphor im ganzen gesehen eine größere Reaktionsbereitschaft zukommt. In Anbetracht der Affinität des Phosphors zu Sauerstoff ist es somit verständlich, daß sich die stabilsten und am besten untersuchten Phosphorverbindungen von der Phosphorsäure ableiten.

Demgegenüber ist das Gebiet der Oligo- und Polyphosphane noch wenig untersucht worden. Das Hauptinteresse galt den Diphosphanen, Verbindungen der Formel X_2P-PX_2, von denen einige, meist organische Vertreter vornehmlich in den letzten Jahren synthetisiert und bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht worden sind.

Neben der Grundverbindung, dem Diphosphan P_2H_4 [2], sind Tetrachlor-diphosphan P_2Cl_4 [3], Tetrajod-diphosphan P_2J_4 [4] und Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ [5] als anorganische Diphosphanderivate bekannt.

Von den organischen Derivaten seien Tetraphenyl-diphosphan [6,7] Ph_2P-PPh_2, Diphenyl-diphosphan [8] PhHP-PHPh, Diphenyl-dijod-diphosphan [9] PhJP-PJPh,

---

[1] J.R.van Wazer, "Phosphorus and its compounds", Band I, Interscience Publishers, New York 1958.
[2] P.Royen u. K.Hill, Z.anorg.allg.Chem., 229, 97 (1936); E.C.Evers u. E.H.Street, J.Amer.chem.Soc., 78, 5726 (1956).
[3] A.Besson u. L.Fournier, Compt.Rend., 150, 102 (1910); A.Finch, Canad.J.Chem., 37, 1793 (1959).
[4] M.Baudler, Z.Naturforsch., 13b, 266 (1958).
[5] H.Nöth u. H.J.Vetter, Chem.Ber., 94, 1505 (1961).
[6] C.Dörken, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 1509 (1888).
[7] W.Kuchen u. H.Buchwald, Chem.Ber. 91, 2296 (1958) und W.Kuchen u. H.Buchwald, Angew.Chem. 68, 791 (1956).
[8] K.Issleib u. D.Jacob, Chem.Ber. 94, 107 (1961).
[9] H.Hoffmann u. R.Grünewald, Chem.Ber. 94, 186 (1961).

Diphenyl-dilithium-diphosphan [8,10] PhLiP-PLiPh, Tetrakis (trifluormethyl)-diphosphan [11] $(CF_3)_2P-P(CF_3)_2$, Bis (trifluormethyl)-diphosphan [12] $(CF_3)HP-PH(CF_3)$, Tetramethyl-diphosphan [13] Me_2P-PMe_2, Tetraäthyl-diphosphan [14,15] $Ät_2P-PÄt_2$, Tetrapropyl-diphosphan [15] Pr_2P-PPr_2, Tetrabutyl-diphosphan [14,15] Bu_2P-PBu_2 und Tetracyclohexyl-diphosphan [14] $(C_6H_{11})_2P-P(C_6H_{11})_2$ genannt.

Das Triphosphan [16] P_3H_5 wurde nur spektroskopisch als Zerfallsprodukt des Diphosphans nachgewiesen. Von seinen Derivaten konnte bisher ein Tris(trifluormethyl)-triphosphan [17] $(CF_3)HP-P(CF_3)-PH(CF_3)$ isoliert werden, das bei der Hydrolyse eines Phosphorfünfringes, des Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphans $(P(CF_3))_5$ entstand. Ferner konnte durch Umsetzung des Phenyldibrom-phosphans $PhPBr_2$ mit einer Lithiumhydridsuspension ein Triphenyltriphosphan [18] PhHP-P(Ph)-PHPh erhalten werden, und bei der Reduktion von Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ mit Natrium entstand unter anderem ein Pentakis(dimethylamino)-triphosphan [5] $(Me_2N)_2P-P(NMe_2)-P(NMe_2)_2$.

Die Reihe der kettenförmigen Phosphane findet einen Abschluß mit dem Polyphosphan der Formel $(PH)_x$ [19], dem eine analoge Lithium-Verbindung $(PLi)_x$ [20] zur Seite gestellt werden konnte.

Schon längere Zeit ist eine als "Phosphobenzol" bezeichnete Verbindung bekannt [21], der, wie der Name bereits besagt, eine dem Azobenzol analoge Struktur PhP=PPh zugeschrieben wurde. Neuere Untersuchungen [7] ergaben für diese Verbindung das doppelte Molekulargewicht, so daß es sich in Wirklichkeit um einen Phosphorvierring mit P-P-Einfachbindung, in Übereinstimmung mit der Doppelbindungsregel, handelt: $(PhP)_4$.

Auch entsprechende aliphatisch substituierte Phosphor-Vierringe konnten dargestellt werden: Tetraäthyl-cyclotetraphosphan [22] $(ÄtP)_4$, Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphan [23] $((C_6H_{11})P)_4$ und Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphan [12] $((CF_3)P)_4$.

---

[10] I.W.B.Reesor u. G.F.Wright, J.Org.Chem. 22, 385 (1957).
[11] F.W.Bennet, H.J.Emeleus u. R.N.Haszeldine, J.chem.Soc.(London) 1953, 1565.
[12] W.Mahler u. A.B.Burg, J.Amer.chem.Soc. 79, 251 (1957).
[13] H.Niebergall, Angew.Chem. 72, 210 (1960).
[14] K.Issleib u. W.Seidel, Chem.Ber. 92, 2681 (1959).
[15] W.Kuchen u. H.Buchwald, Angew.Chem. 71, 162 (1959).
[16] M.Baudler u. L.Schmidt, Naturwissenschaften 46, 578 (1959).
[17] W.Mahler u. A.B.Burg, J.Amer.chem.Soc. 80, 6161 (1958).
[18] E.Wiberg u. G.Müller-Schiedmayer, unveröffentlicht.
[19] E.Wiberg u. G.Müller-Schiedmayer, Chem.Ber. 92, 2372 (1959).
[20] I.Maak u. A.Rabenau, Angew.Chem. 72, 268 (1960).
[21] A.Michaelis u. H.Köhler, Ber.dtsch.chem.Ges. 10, 807 (1877).
[22] K.Issleib u. B.Mitcherling, Z.Naturforsch. 15b, 267 (1960).
[23] K.Issleib u. W.Seidel, Z.anorg.allg.Chem. 303, 155 (1960).

Die größten, bisher bekannten, ringförmigen Oligophosphane stellen Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphan [12] $((CF_3)P)_5$ und Pentamethyl-cyclopentaphosphan [24] $((CH_3)P)_5$ dar.

Die thermische Stabilität der Diphosphane nimmt in der Reihenfolge $P_2Cl_4 < P_2(NMe_2)_4 < P_2J_4 < P_2H_4 \ll P_2R_4$ (R bedeutet hier einen organischen Rest) zu [5], wobei die organischen Derivate des Diphosphans wesentlich beständiger sind als die anorganischen. So zerfällt z. B. Diphosphan P_2H_4 schon bei 0^0C rasch [1], während Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 sich noch bei $260^0C/1$ Torr unzersetzt destillieren läßt [7].

Auf Grund der aufgefundenen Stabilitätsverhältnisse konnte man den Schluß ziehen, daß man bei Oligophosphanen im allgemeinen für organisch substituierte Derivate die größte Stabilität erwarten kann. Deshalb war es von Interesse zu erfahren, ob sich die bei Diphosphanen und Cyclotetraphosphanen angewandten Syntheseprinzipien auch zur Gewinnung höherer Oligophosphane eignen und ob sich hiermit weitere organo-substituierte Phosphane als stabile Verbindungen isolieren lassen.

---

[24] W.N.Kulakowa, Ju.M.Sinowjew u. L.S.Szoboravskr, C. 1961, 10516.

Beschreibung der Ergebnisse

A. Darstellung von Oligophosphanen durch Kondensation von Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mittels Quecksilber

Eine Reaktion, welche in der organischen Chemie unter dem Namen "Wurtz-Fittig-Reaktion" bekannt ist, fand auch Eingang in die Chemie des Phosphors. Sie beruht auf der Herausspaltung von Halogenatomen aus Halogen-phosphanen mittels eines freien Metalls unter Verknüpfung der Phosphoratome nach der Gleichung

$$>P\text{-}X + X\text{-}P< + 2\ me \longrightarrow >P\text{-}P< + 2\ meX \qquad (1)$$

(X = Halogen, me = ein Äquivalent eines Metalls).

Diese Kondensationsreaktion versprach hinsichtlich der Ausgangsmaterialien und ihrer Durchführung eine relativ einfache Synthese höherer Phosphane.

Bei den in der Literatur beschriebenen Umsetzungen kamen Alkalimetalle [5,14,25], Magnesium [26,27] und Quecksilber [11,12] zur Anwendung.

Näher untersucht wurden nur die Umsetzungen mit Alkalimetallen, wobei häufig eine unerwünschte Spaltung der bereits gebildeten P-P-Bindung durch das Alkalimetall unter Bildung der Alkali-Phosphor-Verbindung beobachtet werden konnte. So kann Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa direkt aus Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl und Natrium dargestellt werden [25].

Enthalogenierungen mit Magnesiummetall wurden bisher bei Phosphor-thio-bromid $PSBr_3$ und Phosphor-oxy-bromid $POBr_3$ erreicht. Man erhielt dabei Verbindungen der Formel $(PS)_x$ [26] und $(PO)_x$ [27].

Eigene Vorversuche, die mit Organo-halogen-phosphanen wie z.B. Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ und Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl einerseits und Magnesium, Zink und Kupfer andererseits durchgeführt wurden, zeigten, daß die Reaktion nach Bildung einer Halogenidschicht auf der festen Metalloberfläche meist zum Stehen kommt, da es sich um eine heterogene Reaktion an der Grenzfläche Metall/Lösung handelt.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde Quecksilber als Metall gewählt. Aus der Literatur waren hierfür die Umsetzungen von Bis(trifluormethyl)-jod-phosphan $(CF_3)_2PJ$ und Trifluormethyl-dijod-phosphan $(CF_3)PJ_2$ mit Quecksilber

---

[25] W.Kuchen u. H.Buchwald, Chem.Ber. 92, 227 (1959).
[26] W.Kuchen u. H.G.Beckers, Angew.Chem., 71, 163 (1959).
[27] H.Spandau u. A.Beyer, Naturwissenschaften 46, 400 (1959).

bei Zimmertemperatur bekannt, die zu Tetrakis(trifluormethyl)-diphosphan $P_2(CF_3)_4$ [11] bzw. einem Gemisch von Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphan $(P(CF_3))_4$ und Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphan $(P(CF_3))_5$ [12,17] führten.

Es war nun wünschenswert, diese Methode auf die größere und besser untersuchte Substanzklasse der Brom- und Chlor-phosphane zu übertragen.

I. Phenylierte Oligophosphane

1. Umsetzung von Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ mit überschüssigem Quecksilber in Benzol

Zu einer Lösung von Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ in Benzol wurde ein Überschuß an Quecksilber gegeben und durch kräftiges Rühren mittels eines Magnetrührers für ausreichende Durchmischung der Reaktionskomponenten gesorgt. Da bei Zimmertemperatur keine Veränderung der Lösung zu erkennen war, wurde am Rückfluß zum Sieden erhitzt (Sdp. des Benzols 80°C). Es fiel bald ein durch überschüssiges Quecksilber grau gefärbter Niederschlag von Hg_2Br_2 aus, der einen Reaktionsablauf nach

$$n\ PhPBr_2 + 2n\ Hg \longrightarrow (PhP)_n + n\ Hg_2Br_2 \qquad (2)$$

vermuten ließ (Versuch 1).

Nach sechsstündiger Reaktionsdauer war die benzolische Lösung halogenfrei, was einer quantitativen Umsetzung nach Gleichung (2) entsprach. Das nach dem Abfiltrieren von Hg_2Br_2 und überschüssigem Hg hinterbleibende klare Filtrat wurde unter reduziertem Druck zur Trockne eingedampft und die gelbliche, übriggebliebene Festsubstanz durch Umkristallisieren aus Benzol Petroläther gereinigt. Es wurden so mit 99% Ausbeute schöne, farblose Nadeln von Tetraphenyl-cyclotetraphosphan $(PPh)_4$ vom Schmelzpunkt 151°C (Literaturschmelzpunkt 154°C) erhalten:

	M	% P
gef.	442	29.2
ber.	432	28.7

Auch das IR-Spektrum stimmte mit dem Spektrum des von W. Kuchen u. H. Buchwald [7] durch einstündige Kondensation von Phenyl-phosphan $PhPH_2$ mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ in siedendem Äther ohne Kondensationsmittel erhaltenen Tetraphenyl-cyclotetraphosphans $(PPh)_4$ überein [7].

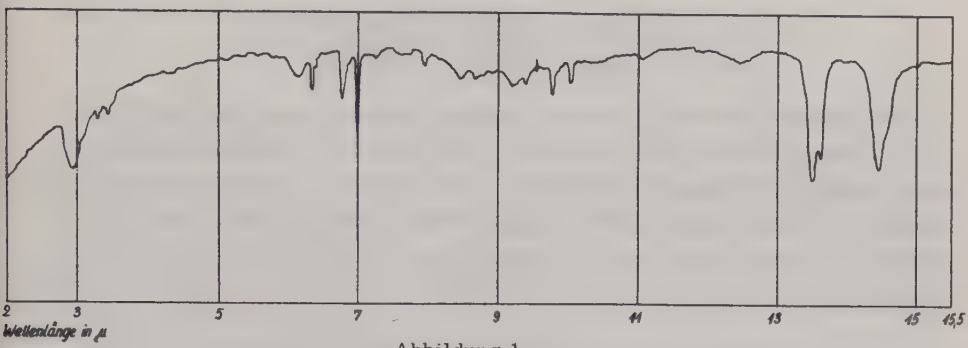


Abbildung 1

Infrarot-Spektrum von Tetraphenyl-cyclotetraphosphan
(NaCl-Prisma, KBr)

Höhermolekulare Kondensationsprodukte $(PPh)_n$ konnten nicht gefaßt werden, was jedoch nicht ausschließt, daß solche primär enstanden waren, die sich anschließend durch das längere Erhitzen in Benzol in das thermisch stabilere Tetraphenyl-cyclotetraphosphan $(PPh)_4$ umgelagert hatten.

So erhielten I. W. Reesor u. G. F. Wright [10] bei der gleichen Kondensation von Phenyl-phosphan $PhPH_2$ mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ unter milderen Bedingungen (Zutropfen einer ätherischen $PhPCl_2$-Lösung zu einer ätherischen $PhPH_2$-Lösung unter Eiskühlung und anschließendes vorsichtiges Erwärmen) je nach Durchführung des Versuches Produkte mit einem Schmelzpunkt von 193°C bzw. 252°-256°C, die bei wiederholtem Aufschmelzen in eine einheitliche Substanz vom Schmelzpunkt 148°C übergingen. Sie führten dies auf eine Umlagerung höhermolekularer Verbindungen in eine niedermolekulare Form zurück.

Durch die Umsetzung von $PhPBr_2$ mit Hg ist Tetraphenyl-cyclotetraphosphan $(PPh)_4$ auf wesentlich einfacherem Wege zugänglich.

Der Erfolg dieses Versuchs stellte nun die Frage, ob die Kondensationsmethode mittels Quecksilber auch auf andere Phosphor-Verbindungen anwendbar ist. Die Methode wurde nach zwei Richtungen hin variiert: Im Molekül des

Phenyl-dibrom-phosphans $PhPBr_2$ wurde einerseits das Brom durch Chlor ersetzt, also Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ verwendet, andererseits wurde ein Brom-atom gegen einen Phenylkern ausgetauscht, also Diphenyl-brom-phosphan Ph_2PBr eingesetzt.

2. Umsetzung von Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ mit überschüssigem Quecksilber in Benzol

Selbst nach sechsstündigem Sieden einer benzolischen Lösung von Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ mit überschüssigem Quecksilber unter Rückfluß war keine Veränderung eingetreten (Versuch 2). Das eingesetzte Phosphan konnte unverändert zurückgewonnen werden. Dieser Befund steht im Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß Chlor-phosphane weniger reaktionsfähig sind als Bromphosphane.

3. Umsetzung von Diphenyl-brom-phosphan Ph_2PBr mit überschüssigem Quecksilber in Benzol

Die Umsetzung von Diphenyl-brom-phosphan Ph_2PBr mit Quecksilber sollte nach

$$2\ Ph_2PBr + 2\ Hg \longrightarrow Ph_2P\text{-}PPh_2 + Hg_2Br_2 \qquad (3)$$

das entsprechende Diphosphan ergeben (Versuch 3).

Die Kondensationsreaktion verlief in siedendem Benzol so langsam, daß eine präparative Darstellung von Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 auf diesem Wege unzweckmäßig erscheint.

Es macht sich also ein reaktionsvermindernder Einfluß auf das Halogenatom durch die Anwesenheit eines weiteren Phenylkerns im Diphenyl-brom-phosphan im Vergleich zum Phenyl-dibrom-phosphan bemerkbar.

Die Reaktivitätsabstufung der Halogen-phosphane in der Reihenfolge abnehmender Polarisierbarkeit:

$$J > Br > Cl$$

findet eine Analogie in der Reaktionsfähigkeit von Chlorbenzol verglichen mit der von Brombenzol und Jodbenzol bei Grignardreaktionen.

So reagiert Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ bis 80°C nicht mit Quecksilber, während Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ in siedendem Benzol mit Quecksilber

reagiert und Trifluormethyl-dijod-phosphan $(CF_3)PJ_2$ schon bei Zimmertemperatur von Quecksilber angegriffen wird [12,17].

II. Äthylierte Oligophosphane

1. Umsetzung von Äthyl-dichlor-phosphan $ÄtPCl_2$ mit überschüssigem Quecksilber in Benzol

Geht man von der Annahme aus, daß ein Alkylsubstituent am Phosphor die Reaktionsfähigkeit der Phosphor-Halogen-Bindung nicht in gleicher Weise wie ein Phenylrest herabsetzt, so sollte die Reaktionsfähigkeit zunehmen, wenn man von Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ zu Äthyl-dichlor-phosphan $ÄtPCl_2$ übergeht. Dem wirkt aber die geringere Polarisierbarkeit der Chloratome im Vergleich zu den Bromatomen entgegen. Welcher Effekt überwiegt, darüber sollte das Experiment entscheiden (Versuch 4).

Der Versuch wurde analog den vorhergehenden in benzolischer Lösung unter Rühren und Rückfluß durchgeführt. Eine Kondensationsreaktion analog Gleichung (2) blieb aus.

Von einer in Aussicht genommenen Umsetzung von Äthyl-dibrom-phosphan $ÄtPBr_2$ mit Quecksilber wurde abgesehen, da eine brauchbare Darstellung dieser Verbindung zum Zeitpunkt der Reaktionsdurchführung nicht bekannt war. Inzwischen hat L. Maier in der Literatur (Angew. Chem. 71, 574 (1959) eine leider nicht auf den Laboratoriumsmaßstab übertragbare Darstellungsmethode für $ÄtPBr_2$ veröffentlicht.

B. Darstellung von Oligophosphanen durch Kondensation von Organo-phosphanen $R_{3-n}PH_n$ mit Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$

Wohl das älteste und am meisten angewandte Prinzip zum Aufbau einer P-P-Bindung ist die Kondensation eines Phosphans mit einem Halogen-phosphan nach dem Schema

$$\rangle P\text{-}H + X\text{-}P\langle \rightleftharpoons \rangle P\text{-}P\langle + HX. \qquad (4)$$

So wurde das in der Einleitung erwähnte Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 [6] aus Diphenyl-phosphan Ph_2PH, und Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl erhalten und ebenso die Tetraaryl-(bzw. Tetraalkyl)-cyclotetraphosphane $(PR)_4$ aus den entsprechenden Aryl-(bzw. Alkyl)-phosphanen RPH_2 und Aryl-(bzw. Alkyl)-dichlorphosphanen $RPCl_2$ [7,22,23].

Es lag nun nahe, auf dieselbe Weise in das Gebiet der noch wenig bekannten Triphosphane zu gelangen.

Zu diesem Zweck mußte eine monofunktionelle Phosphorverbindung mit einer Bifunktionellen im Molverhältnis 2:1 umgesetzt werden. Dazu gab es zwei Möglichkeiten: die Umsetzung von 2 Mol R_2PX mit 1 Mol RPH_2 oder die Umsetzung von 2 Mol R_2PH mit 1 Mol RPX_2. Die erstere Reaktion wurde schon von W. Kuchen u. H. Buchwald [7] durchgeführt, ohne zu dem gesuchten Triphosphan $Ph_2P\text{-}P(Ph)\text{-}PPh_2$ zu gelangen. Sie setzten Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl mit Phenyl-phosphan $PhPH_2$ um und erhielten statt P_3Ph_5 nur $P_2Ph_4 + {}^1/_4\ (PPh)_4$. Die Autoren nahmen an, daß sich das zu erwartende Triphosphan P_3Ph_5 unter den gewählten Reaktionsbedingungen (siedendes Toluol) bereits zersetzt.

Aus den unter A. beschriebenen Umsetzungen konnte gefolgert werden, daß die Reaktionsfähigkeit des Diphenyl-chlor-phosphans Ph_2PCl geringer ist als die des Phenyl-dichlor-phosphans $PhPCl_2$. Deshalb haben wir den zweiten Weg beschritten, um aus Ph_2PH und $PhPCl_2$ bei gemäßigteren Reaktionsbedingungen das erstrebte Triphosphan $Ph_2P\text{-}P(Ph)\text{-}PPh_2$ zu erhalten.

I. In Abwesenheit eines Kondensationsmittels

1. Umsetzung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ (Molverhältnis 2:1) in Äther

Auf eine eingefrorene Lösung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH in Äther wurde im Hochvakuum soviel Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ aufkondensiert, daß das Molverhältnis 2:1 betrug (Versuch 5). Die Lösung wurde in einem Kältebad langsam aufgetaut und unter Rühren bis auf Zimmertemperatur gebracht. Eine Kondensationsreaktion war hierbei nicht zu beobachten.

Bei höheren Temperaturen konnte der Versuch nicht durchgeführt werden, da hier Zersetzungsprodukte auftreten. W. Kuchen u. H. Buchwald [7] stellten bei der oben erwähnten Umsetzung in siedendem Toluol (Sdp. 110°C) folgenden Reaktionsablauf fest:

$$8\ Ph_2PCl + 4\ PhPH_2 \xrightarrow{-\ 8\ HCl} 4\ P_2Ph_4 + (PPh)_4. \qquad (5)$$

Hiernach disproportioniert sich das bei der Umsetzung (5) primär zu erwartende Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 bei 110°C gemäß $P_3Ph_5 \longrightarrow P_2Ph_4 + {}^1/_4\ (PPh)_4$ in Tetraphenyl-diphosphan und Tetraphenyl-cyclotetraphosphan.

2. Umsetzung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH, mit Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ (Molverhältnis 2:1) in Äther

Von Abschnitt A. her ist bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit der Halogenphosphane beim Übergang von den Chloriden zu den Bromiden steigt. Dies bestätigte auch ein Vorversuch, bei dem schon bei Zimmertemperatur eine stark exotherme Reaktion zwischen Diphenyl-phosphan Ph_2PH und Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ einsetzte. Um die Umsetzung unter schonenderen Bedingungen durchzuführen, wurde in ätherischer Lösung bei tiefer Temperatur gearbeitet (Versuch 6).

Beim Auftauen eines Reaktionsgemisches von Diphenyl-phosphan Ph_2PH, und Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ im Molverhältnis 2:1 in Äther am Hochvakuum auf $-10^{o}C$ fiel ein farbloser Niederschlag aus. Das Manometer zeigte nur den Dampfdruck des Äthers. Eine Bromwasserstoffentwicklung war nicht eingetreten. Auch der im Hochvakuum abgezogene Äther war bromidfrei. Der feste, schwach gelbe Rückstand enthielt noch das gesamte, eingesetzte Bromid. Die Substanz, die die Zusammensetzung $P_3Ph_5 \cdot 2\ HBr$ besaß, war in Äther, Petroläther und Benzol unlöslich und wirkte stark reduzierend (konzentrierte Schwefelsäure wurde zu SO_2 reduziert; aus einer wäßrigen $AgNO_3$-Lösung fiel schwarzes Silber aus). Im abgeschmolzenen Schmelzpunktsrohr zersetzte sie sich oberhalb $60^{o}C$, und beim Stehen an der Luft zerfloß sie. Selbst im Vakuum spaltete die Verbindung bei Zimmertemperatur nur langsam Bromwasserstoff ab, mit Triäthylamin $NÄt_3$ war exotherme Reaktion festzustellen.

II. In Anwesenheit eines Kondensationsmittels

1. Umsetzung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH mit Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ (Molverhältnis 2:1) in Gegenwart von Triäthylamin

Aus dem Ergebnis des vorhergehenden Versuchs schlossen wir, daß zur Darstellung von freiem P_3Ph_5 ein Akzeptor notwendig ist, um den bei der Kondensationsreaktion zwischen Ph_2PH und $PhPBr_2$ sich bildenden Bromwasserstoff zu binden. Daher wurde auf eine eingefrorene Lösung von Diphenyl-phosphan Ph_2PH und Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ in Äther soviel ätherische Triäthylaminlösung $NÄt_3$ aufkondensiert, wie der Gleichung

$$2\ Ph_2PH + PhPBr_2 + 2\ NÄt_3 \longrightarrow Ph_2P\text{-}P(Ph)\text{-}PPh_2 + 2\ [NÄt_3H]Br + 2 \quad (6)$$

entsprach (Versuch 7).

Beim Auftauen des Reaktionsgemischs fiel ein farbloser Niederschlag aus, der das gesamte, eingesetzte Bromid als Triäthylammonium-bromid $[NÄt_3H]Br$ enthielt. Aus dem im Vakuum zur Trockne eingedampften, klaren Filtrat konnte eine gelbliche Substanz erhalten werden. Nach dem Umkristallisieren aus Äther Petroläther fiel Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 als farblose Verbindung an, die im zugeschmolzenen Schmelzpunktsrohr oberhalb 70°C unter Zersetzung schmolz.

Pentaphenyl-triphosphan ist in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan, Äther gut löslich, in Petroläther schlecht und in Methanol und Wasser unlöslich.

	M	% P
gef.	482	18.9
ber.	479	19.4

Konzentrierte Salpetersäure oxydiert Pentaphenyl-triphosphan in einer heftigen Reaktion; konzentrierte Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure reduziert, und aus einer wäßrigen Silbernitratlösung fällt schwarzes Silber aus.

Unter Stickstoff aufbewahrt verändert sich Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 nicht. Dagegen zerfließt die Verbindung beim Stehen an der Luft innerhalb kurzer Zeit. Oberhalb von 70°C zersetzt sie sich gemäß $P_3Ph_5 \rightarrow P_2Ph_4 + {}^1/_4\ [PPh]_4$ unter Disproportionierung in P_2Ph_4 und $[PPh]_4$ (vgl. S. 10):

$$\boxed{Ph_2P} - P(Ph) - \boxed{PPh_2 + Ph_2P} - P(Ph) - \boxed{PPh_2} \rightarrow -P(Ph) - P(Ph) - + 2\ Ph_2P - PPh_2.$$

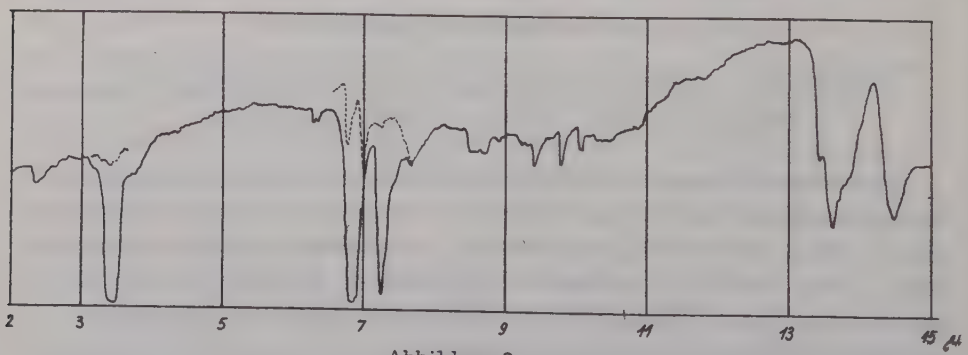


Abbildung 2

Infrarotspektrum von Pentaphenyl-triphosphan
(NaCl-Prisma, Nujol und Hostaflon)

Die Absorptionsbanden des Nujols treten bei 3.5 μ, 6.8 μ und 7.2 μ auf. Deshalb wurde das Spektrum in diesem Bereich durch die Aufnahme der Substanz in Hostaflon ergänzt (gestrichelte Linie). Bei 3.3 μ und 13.6 μ treten die Banden für die C-H-Schwingung von Aromaten auf. Die bei 14.5 μ liegende Bande ist charakteristisch für die C-H-Schwingung monosubstituierter Benzolkerne und kurz vor 7 μ ist die Bande der P-Phenyl-Schwingung zu sehen.

Die Kondensation von Diphenyl-phosphan Ph_2PH mit Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ verläuft offensichtlich über ein bei Zimmertemperatur beständiges Salz, das - wie der vorhergehende Versuch zeigt - in Äther unlöslich ist:

$$2\ Ph_2PH + PhPBr_2 \longrightarrow \left[Ph_2\overset{H}{\underline{P}} - \bar{P}(Ph) - \overset{H}{\underline{P}}Ph_2\right]Br_2.$$

Daraus kann das Triphosphan durch Abspaltung des Bromwasserstoffs mittels einer stärkeren Base ($NÄt_3$) in Freiheit gesetzt werden.

Es ist bekannt [14], daß Tetraalkyl-diphosphane $R_2P\text{-}PR_2$ nur ein Molekül Alkyljodid R'J unter Salzbildung, $(R_2P\text{-}PR_2R')J$, anlagern. Denn die Basenstärke des zweiten Phosphoratoms wird durch die Salzbildung des ersten so geschwächt, daß kein weiteres Molekül Alkyljodid angelagert werden kann, ja daß nicht einmal die für Phosphane so charakteristische Schwefelkohlenstoffanlagerung zu $R_3\overset{\oplus}{P}\text{-}C\overset{S^{\ominus}}{\underset{S}{<}}$ stattfindet.

Im Triphosphan sind die beiden endständigen Phosphoratome durch ein mittelständiges mit freiem Elektronenpaar überbrückt, das die Basenstärke der endständigen Phosphoratome erhöhen und damit die Salzbildung mit zwei Molekülen Bromwasserstoff stabilisieren kann.

Aus dem Versuch geht hervor, daß Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 nicht an sich instabil ist [7], sondern unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen isoliert werden kann.

C. Darstellung von Oligophosphanen durch Kondensation von Organohalogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Organo-alkali-phosphanen $R_{3-n}PM_n$

I. Triphosphane

1. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ in Äther und Benzol

Bei der Kondensation von Phosphanen mit Halogenphosphanen handelt es sich um eine reversible Reaktion:

$$>PH + XP< \rightleftharpoons >P\text{-}P< + HX, \qquad (8)$$

bei der der freiwerdende Halogenwasserstoff eine rückläufige Spaltung der P-P-Bindung bewirken kann. Dies läßt sich verhindern, wenn man die erst in den letzten Jahren dargestellten Alkali-phosphane [25,28] einsetzt, so daß man dann reinere Reaktionsprodukte erwarten kann. Bei der Kondensation mit Chlor-phosphanen bildet sich das entsprechende Alkalichlorid, das in Äther und Benzol unlöslich ist und somit einen quantitativen Umsatz garantiert.

Auf diese Weise sollte sich nach

$$2\ Ph_2PNa + PhPCl_2 \longrightarrow Ph_2P\text{-}P(Ph)\text{-}PPh_2 + 2\ NaCl \qquad (9)$$

Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 darstellen lassen (Versuch 8a).

Diphenyl-phosphan-natrium ist in Äther und Benzol unlöslich und hält im getrockneten Zustand noch wechselnde Mengen Lösungsmittel fest, so daß man keine stöchiometrische Menge zur Umsetzung bringen konnte. Es wurde daher ein Überschuß an Diphenyl-phosphan-natrium, der leicht an der gelben Farbe der Kristalle zu erkennen war, gewählt, da dann nach vollständiger Umsetzung des vorhandenen Phenyl-dichlor-phosphans Pentaphenyl-triphosphan als einziges Produkt in Äther bzw. Benzol gelöst vorlag.

Zu einer auf -20° bis -10°C gekühlten Suspension von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa in Äther wurde unter Stickstoff eine ätherische Lösung von Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ gegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Der Niederschlag, der neben überschüssigem Ph_2PNa das gesamte, eingesetzte Halogen als NaCl enthielt, wurde abfiltriert und das klare Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt. Im Rückstand verblieb Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5, das durch Umkristallisieren aus Chloroform Petroläther gereinigt wurde.

In seinen Eigenschaften stimmte es mit dem im vorhergehenden Versuch erhaltenen Produkt überein. Zur Charakterisierung der Substanz wurden noch das Molekulargewicht und der Phosphorwert bestimmt:

	M	% P
gef.	473	19.0
ber.	479	19.4

Analog verlief eine Umsetzung in Benzol. Hier konnten durch langsames Einengen der benzolischen Lösung von Pentaphenyl-triphosphan unter reduziertem Druck schöne, farblose Kristalle erhalten werden.

[28] K.Issleib u. A.Tzschach, Chem.Ber. 92, 1118 (1959).

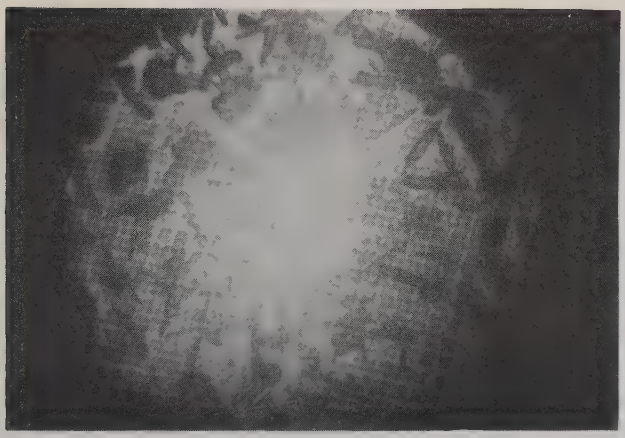


Abbildung 3

Kristalle von Pentaphenyl-triphosphan
(aus einer übersättigten, benzolischen Lösung auskristallisierend)

2. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ (Molverhältnis 2:1) in Tetrahydrofuran

Eine wesentliche Verbesserung der Darstellung von Pentaphenyl-triphosphan sowohl in qualitativer wie quantitativer Hinsicht konnte durch Verwendung von Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium erzielt werden. Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa ist hierin mit roter Farbe löslich. Daher läßt sich der Gehalt der Lösung nach Hydrolyse einer Probe mit Wasser:

$$Ph_2PNa + HOH \longrightarrow Ph_2PH + NaOH \qquad (10)$$

und Titration des in äquivalenter Menge entstandenen Natriumhydroxids genau bestimmen, so daß man stöchiometrische Mengen von Diphenyl-phosphan-natrium in die Reaktion einsetzen kann.

Zu einer vorgegebenen Lösung von Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ in Tetrahydrofuran wurde bei -40° bis $-30^{\circ}C$ eine der Gleichung (9) entsprechende Menge Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa, gelöst in Tetrahydrofuran, getropft (Versuch 8b). Die Umsetzung konnte an der Entfärbung der roten Diphenyl-phosphan-natrium-Lösung verfolgt werden. Es fiel ein farbloser Niederschlag von NaCl aus. Die Reaktionslösung wurde bis auf Zimmertemperatur erwärmt und das Tetrahydrofuran im Vakuum abgezogen. Der farblose Rückstand wurde zur Abtrennung des Reaktionsprodukts vom NaCl mehrere Male mit Benzol extrahiert.

Aus den vereinigten Benzolextrakten konnte das Triphosphan P_3Ph_5 nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum mit 96proz. Ausbeute als farblose Substanz von solchem Reinheitsgrad erhalten werden, daß sich eine weitere Reinigung erübrigte.

	M	% P
gef.	470	19.2
ber.	479	19.4

Die Umsetzung in Tetrahydrofuran vollzieht sich im Gegensatz zu den vorausgehenden Umsetzungen in Äther und Benzol in homogener Phase. Außerdem wurden hier die Reaktionskomponenten in umgekehrter Reihenfolge zusammengegeben - Diphenyl-phosphan-natrium wurde hier zu Phenyl-dichlor-phosphan getropft.

Nachdem es so gelungen war, Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 in großer Reinheit einfach darzustellen, konnten wir einen Versuch unternehmen, der Aufschluß über die Stärke der P-P-Bindungen geben sollte.

3. Umsetzung von Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 mit überschüssigem Methyljodid MeJ

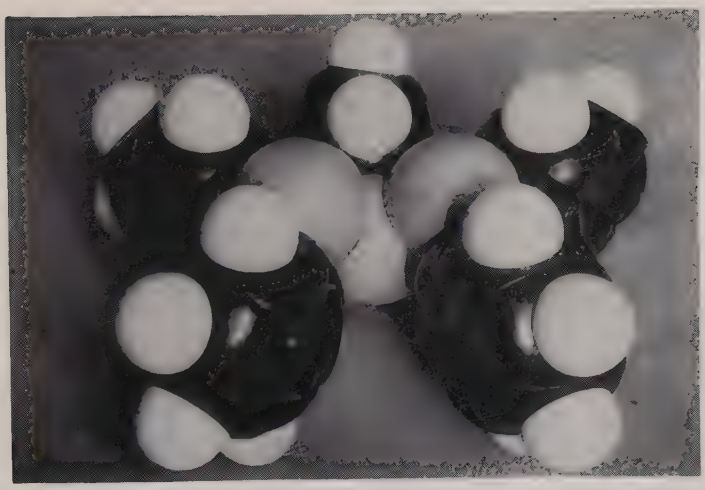
Nach bisher vorliegenden Ergebnissen können Oligophosphane mit Methyljodid MeJ verschieden reagieren. Einerseits lagern Tetraalkyl-diphosphane $R_2P\text{-}PR_2$ und Tetraäthyl-cyclotetraphosphan $(PÄt)_4$ Methyljodid an und bilden die stabilen Phosphoniumsalze $[MeR_2P\text{-}PR_2]J$ [14] bzw. $[Me(PÄt)_4]J$ [22]. Andererseits werden die P-P-Bindungen im Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 [29] und Tetraphenyl-cyclotetraphosphan $(PPh)_4$ [9] durch MeJ aufgespalten. Dies sei am Beispiel des Tetraphenyl-diphosphans gezeigt:

$$Ph_2P\text{-}PPh_2 \xrightarrow{MeJ} \begin{cases} Ph_2PMe \xrightarrow{MeJ} [Ph_2PMe_2]J \\ + \\ Ph_2PJ \xrightarrow{MeJ} Ph_2MeP\cdot J_2 \xrightarrow{MeJ} [Ph_2PMe_2]J\cdot J_2 \end{cases} \qquad (11)$$

Nun war die Frage von Interesse, ob Pentaphenyl-triphosphan mit Methyljodid ein stabiles Salz bildet oder ob die P-P-Bindungen gespalten werden und, falls Spaltung eintritt, in welcher Richtung diese erfolgt, da zweierlei, nicht gleichberechtigte Phosphoratome im Triphosphan vorliegen.

---

[29] H.Hoffmann, R.Grünewald u. L.Horner, Chem.Ber. 93, 861 (1960).



(von oben)

(von unten)

Abbildung 4 und 5

Kalottenmodell des Pentaphenyl-triphosphans

Zu einer benzolischen Lösung von Pentaphenyl-triphosphan wurde ein Überschuß an Methyljodid gegeben (Versuch 9). Schon nach kurzem Stehen fielen feine, gelbe Kristallnadeln aus, die abfiltriert und getrocknet wurden. Schmelzpunkt und Analyse zeigten, daß Diphenyl-dimethyl-phosphonium-jodid $[Ph_2PMe_2]J$ entstanden war. Alle folgenden Fällungen waren stark durch ausgeschiedenes Jod verunreinigt, was eine Isolierung weiterer Spaltprodukte unmöglich machte.
Aus diesem experimentellen Ergebnis kann man auf eine Spaltung des Pentaphenyl-triphosphans schließen,

$$Ph_2P\text{-}P(Ph)\text{-}PPh_2 + 4\ MeJ \longrightarrow 2\ [Ph_2PMe_2]J + PhPJ_2 \qquad (12)$$

der sich als Folgereaktion die Umsetzung des gebildeten Phenyl-dijod-phosphans $PhPJ_2$ mit weiterem Methyljodid analog Gleichung (11) unter Jodausscheidung anschließt:

$$PhPJ_2 \xrightarrow{MeJ} PhMePJ \cdot J_2 \xrightarrow[-J_2]{+MeJ} PhMe_2P \cdot J_2 \xrightarrow{+MeJ} [PhMe_3P]J \cdot J_2 \qquad (13)$$

Vergleicht man das Experimentalergebnis mit dem theoretisch erwarteten, so stellt man eine Diskrepanz fest. Die Spaltung verläuft sicher auch hier über ein primär gebildetes Phosphoniumsalz, und nach der Elektronenverteilung sollte das mittlere Phosphoratom im Triphosphan bevorzugt methyliert werden, da dieses nur eine elektronenanziehende Phenylgruppe trägt und daher elektronegativer ist als die mit zwei Phenylkernen substituierten endständigen Phosphoratome. Es würde danach eine Spaltung nach

$$Ph_2P\text{-}P(Ph)\text{-}PPh_2 + 3\ MeJ \longrightarrow [Me_3PPh]J + 2\ Ph_2PJ \qquad (14)$$

eintreten unter Bildung von Trimethyl-phenyl-phosphonium-jodid $[Me_3PPh]J$.

Das Experiment spricht aber für eine primäre Anlagerung der Methylgruppen des Methyljodids an die beiden endständigen Phosphoratome im Triphosphan mit anschließender Spaltung der P-P-Bindung, nach Gleichung (12). Diese Anlagerung von zwei Methylgruppen an die endständigen Phosphoratome ist auch erklärlich, da die hierbei auftretende positive Ladung der beiden Phosphoratome von dem mittelständigen, das ja noch über ein freies Elektronenpaar verfügt, übernommen werden kann, ähnlich wie es auf Seite 13 erläutert wurde.

Ein Blick auf das Kalottenmodell zeigt auch, daß ein gewisser sterischer Effekt nicht von der Hand zu weisen ist. Das mittlere Phosphoratom ist hiernach durch die beiden endständigen, sperrigen Diphenylphosphyl-Gruppen Ph_2P- stärker abgeschirmt als diese.

4. Umsetzung von überschüssigem Diäthyl-phosphan-lithium $Ät_2PLi$ mit Äthyl-dichlor-phosphan $ÄtPCl_2$ in Äther

Nachdem es gelungen war, den ersten Vertreter eines rein arylsubstituierten Triphosphans zu erhalten, sollte versucht werden, auf analogem Wege ein aliphatisch substituiertes Triphosphan darzustellen. Es wurde hier die in der aliphatischen Reihe im Vergleich zur Phosphan-natrium-Verbindung besser zugängliche Phosphan-lithium-Verbindung eingesetzt. Den Versuch veranschaulicht folgende Gleichung (Versuch 10):

$$2\ Ät_2PLi + ÄtPCl_2 \longrightarrow Ät_2P\text{-}P(Ät)\text{-}PÄt_2 + 2\ LiCl. \qquad (15)$$

Eine ätherische Lösung von Äthyl-dichlor-phosphan $ÄtPCl_2$ wurde bei -40°C zu einer entsprechenden Menge Diäthyl-phosphan-lithium $Ät_2PLi$ (kleiner Überschuß) in Äther getropft. Es fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Der im Hochvakuum bei -10°C abgezogene Äther war halogenfrei und zeigte damit an, daß alles eingesetzte Äthyl-dichlor-phosphan verbraucht worden war. Anschließend wurde im Hochvakuum bei 95°C aus dem verbliebenen, feuchten, orangefarbenen Rückstand eine farblose Flüssigkeit abdestilliert. Im Destillationsrückstand verblieb das gesamte, eingesetzte Halogenid als Lithiumchlorid; daneben fand sich noch eine rotbraune, polymere, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlösliche phosphor-organische Substanz, die sich an der Luft spontan entzündete und wohl eine Verbindung $[PÄt]_n$ darstellte (s. unten).

Die im Hochvakuum bei 95°C destillierte, farblose, halogenfreie Flüssigkeit ließ sich durch nochmalige Destillation im Hochvakuum bei Zimmertemperatur in eine bei dieser Temperatur flüchtige und eine nichtflüchtige Komponente trennen.

Beide Flüssigkeiten mußten im Hochvakuum gesondert in kleine Ampullen abgefüllt werden, da sie an der Luft selbstentzündlich waren.

Die leichter flüchtige Flüssigkeit konnte der Analyse und dem Molekulargewicht zufolge keiner definierten Phosphorverbindung zugeordnet werden. Es handelte sich offensichtlich um ein Gemisch niederer Äthylphosphane ($PÄt_3$, $P_2Ät_4$).

Die bei Zimmertemperatur im Rückstand verbliebene Flüssigkeit stellte das gesuchte Pentaäthyl-triphosphan $P_3Ät_5$ dar:

	M	% P	% C	% H
gef.	240	40.1	50.8	10.65
ber.	238	39.0	50.5	10.50

Die Ausbeute betrug 15%, bezogen auf eingesetztes Äthyl-dichlor-phosphan. Die geringe Ausbeute ist, wie das Ergebnis des Versuches zeigt, auf die leichte Disproportionierung des Pentaäthyl-triphosphans nach $P_3Ät_5 \rightarrow P_2Ät_4 + 1/n\,[PÄt]_n$ bzw. $P_3Ät_5 \rightarrow PÄt_3 + 3/n\,[PÄt]_n$ zurückzuführen ($[PÄt]_x$ = rotbraune Substanz).

Pentaäthyl-triphosphan stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar, die sehr leicht oxydiert wird. So genügen Spuren von Sauerstoff im nachgereinigten Stickstoff, um Trübung hervorzurufen.

Der Reaktionsablauf läßt erkennen, daß die Darstellung von Pentaäthyl-triphosphan nicht so einheitlich verläuft wie die Darstellung des analogen Pentaphenyl-triphosphans.

II. Tetraphosphane

Die nächsten Versuche sollten zeigen, ob sich das vorstehend beschriebene Reaktionsprinzip der Kondensation von Organo-alkali-phosphanen mit Organohalogen-phosphanen auch zum Aufbau höherer Phosphane verwenden läßt und ob die so gebildeten Phosphane mit mehr als drei Phosphoratomen im Molekül beständig sind. Begonnen wurde mit Versuchen zur Darstellung von Tetraphosphanen.

1. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-tribromid PBr_3 in Äther und Benzol bei -40° und 0°C

Es war beabsichtigt, durch Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-tribromid PBr_3 gemäß

$$3\ Ph_2PNa + PBr_3 \longrightarrow Ph_2P\text{-}P\langle^{PPh_2}_{PPh_2} + 3\ NaBr \qquad (16)$$

ein verzweigtkettiges Hexaphenyl-tetraphosphan P_4Ph_6 darzustellen (Versuch 11).

Versuche, bei denen zu einer überschüssigen ätherischen Suspension von Diphenyl-phosphan-natrium bei -40° bzw. 0°C eine ätherische Lösung von Phosphortribromid getropft wurde, blieben ohne Erfolg. Aus den abfiltrierten Lösungen konnte keine halogenfreie, einheitliche Verbindung, sondern nur ein orangefarbenes, stark bromhaltiges, uneinheitliches Öl gewonnen werden. Das gleiche war bei Verwendung von Benzol als Reaktionsmedium der Fall.

2. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-tribromid PBr_3 und Phosphor-trichlorid PCl_3 in Benzol und Äther bei Zimmertemperatur

Um eine vollständige Substitution der Bromatome im Phosphor-tribromid durch Diphenylphosphyl-Gruppen Ph_2P- gemäß Gleichung (16) zu erreichen, wurde der vorhergehende Versuch bei Zimmertemperatur wiederholt (Versuch 12).

Ein eingefrorenes Reaktionsgemisch von überschüssiger benzolischer Diphenyl-phosphan-natrium-Suspension und benzolischer Phosphor-tribromid-Lösung wurde langsam aufgetaut und unter Rühren bis auf Zimmertemperatur gebracht. Die Benzollösung färbte sich dabei dunkelbraun, und zugleich setzte sich ein brauner Festkörper an der Kolbenwand fest. Auch aus dem dunklen, halogenfreien Benzolfiltrat fielen noch braune Flocken aus. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen und der braune, feste Rückstand durch Umkristallisieren aus Benzol Petroläther zu reinigen versucht. Die braunen Flocken gingen in Benzol nicht wieder in Lösung. So wurde eine gelbe Substanz erhalten, deren Phosphorwerte und Molekulargewichte stark streuten. Das Molekulargewicht lag dabei größtenteils weit unter dem für das entsprechende Tetraphosphan P_4Ph_6 berechneten.

Eine "Reinigung" der Substanz konnte durch Sublimation im Hochvakuum bei 150°C erzielt werden. Der größte Teil der eingesetzten Substanz sublimierte dabei als farbloses Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 ab. Nur wenig rotbrauner Sublimationsrückstand blieb übrig, der sich nicht mehr in den üblichen, organischen Lösungsmitteln löste, 23.3% Phosphor enthielt und wohl aus höheren Organophosphanen P_nPh_{n+2} ($n > 4$) bestand (ber. für P_4Ph_6: 21.1%, für P_6Ph_8: 23.1% P).

Ganz analog verlief eine Reihe von Umsetzungen von überschüssiger Diphenyl-phosphan-natrium-Suspension mit Phosphor-trichlorid PCl_3 in Äther bzw. Benzol, so daß keine eindeutige Aussage über den Reaktionsablauf gemacht werden konnte.

3. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 3:1) in Tetrahydrofuran

Die Verwendung von Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium ermöglichte es - wie auf Seite 15 näher erläutert ist -, stöchiometrische Mengen Diphenyl-phosphan-natrium umzusetzen.

So wurde zu einer Lösung von Phosphor-trichlorid PCl_3 in Tetrahydrofuran soviel Diphenyl-phosphan-natrium-Lösung Ph_2PNa eingetropft, daß das Molverhältnis Ph_2PNa : PCl_3 = 3 : 1 betrug (Versuch 13). Zu Anfang konnte an der Entfärbung der eingetropften, roten Diphenyl-phosphan-natrium-Lösung die Reaktion verfolgt werden. Die Reaktionslösung war zunächst nur schwach gelb gefärbt und ein gelblicher Niederschlag setzte sich ab. Bei Zugabe von Diphenyl-phosphan-natrium über das Molverhältnis Ph_2PNa : PCl_3 = 2 : 1 hinaus färbte sich der Kolbeninhalt plötzlich dunkelbraun, und ein brauner Festkörper fiel aus. Das letzte Drittel Diphenyl-phosphan-natrium-Lösung wurde noch zugetropft, dann nach dreistündigem Rühren das Tetrahydrofuran im Hochvakuum abgezogen und der braune, feste Rückstand mit Benzol extrahiert, wobei die braunen Flocken teilweise nicht mehr in Lösung gingen. Nach wiederholter Umfällung aus Benzol/Petroläther konnte eine farblose Substanz erhalten werden, die sich als Tetraphenyl-diphosphan erwies.

Die quantitative Auswertung eines weiteren Versuches lieferte folgendes Resultat:

Die Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium mit Phosphor-trichlorid im Molverhältnis 3 : 1 wurde wie oben beschrieben vorgenommen. Nach beendeter Reaktion wurde die dunkle, halogenfreie Tetrahydrofuranlösung abfiltriert. Im Filterrückstand verblieb das gesamte, eingesetzte Halogenid als NaCl, daneben fand sich noch eine braune, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlösliche, phosphor-organische Substanz mit einem Phosphorgehalt von 28.7% ($[PPh]_x$: 28.6% P).

Das Tetrahydrofuranfiltrat wurde im Hochvakuum zur Trockne eingedampft und aus dem braunen, festen Rückstand das Tetraphenyl-diphosphan durch Sublimation bei 150-200°C abgetrennt. Es sublimierten insgesamt 1.05 Mol P_2Ph_4 [30].

Der braune, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlösliche Sublimationsrückstand wies einen Phosphorgehalt von 30.2% ($[PPh]_x$: 28.6% P) auf und zeigte demnach ungefähr dieselbe Zusammensetzung wie die mit dem NaCl im Filterrückstand verbliebene, phosphor-organische Substanz.

Nach der Molbilanz müssen in dem braunen, unlöslichen Rückstand neben der als Phosphortrichlorid eingesetzten Phosphormenge (1 Mol) noch 0.91 Mol Ph_2P-Gruppen gebunden sein, so daß sich eine ungefähre Zusammensetzung $[-P(PPh_2)-]_x$ ergibt, was im Zusammenhang mit der gefundenen P_2Ph_4-Menge

[30] Um die Angaben von Molzahlen übersichtlicher zu gestalten, wurden alle auf ein Mol eingesetzten PCl_3, also auf ein Mol evtl. gebildetes $P(PPh_2)_3 = P_4Ph_6$ bezogen.

für eine leichte Zersetzung des Hexaphenyl-tetraphosphans P_4Ph_6 nach $P_4Ph_6 \longrightarrow P_2Ph_4 + {}^1/_n\left[-P(PPh_2)-\right]_n$ spricht:

$$\boxed{Ph_2P}-P(PPh_2)-\boxed{PPh_2 + Ph_2P}-P(PPh_2)-\boxed{PPh_2} \longrightarrow -P(PPh_2)-P(PPh_2)- + 2\,Ph_2P-PPh_2$$

(vgl. die analoge Zersetzung des Pentaphenyl-triphosphans P_3Ph_5: S. 10)

Die Umsetzung gewinnt an Bedeutung im Zusammenhang mit den Umsetzungen von Diphenyl-phosphan-natrium mit Phosphor-trichlorid im Molverhältnis 2:1 bzw. 1:1, weshalb der Reaktionsablauf erst im Anschluß daran diskutiert sei.

4. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 2:1) in Tetrahydrofuran

Eine Lösung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa in Tetrahydrofuran wurde zu Phosphor-trichlorid PCl_3 so zugetropft, daß das Molverhältnis 2:1 betrug (Versuch 14). Eine vollständige Umsetzung des Diphenyl-phosphan-natriums war an der Entfärbung der roten Lösung zu erkennen. Eine Dunkelfärbung des Reaktionsgemischs wie im Falle der Umsetzung im Molverhältnis 3:1 blieb aus; es setzte sich ein orangefarbener Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen; es war halogenfrei. Aus dem feuchten, orangefarbenen Rückstand konnte bei höherer Temperatur (bis zu 250°C) im Hochvakuum eine farblose Flüssigkeit abdestilliert werden, die als Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl identifiziert wurde. Insgesamt destillierten 0.64 Mol Ph_2PCl (für die Molzahlangaben gilt wieder Fußnote 30). Gleichzeitig sublimierten 0.59 Mol Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 in den Kühler. Im Destillationsrückstand verblieben 2 Mol NaCl und eine orangefarbene, halogenhaltige, phosphor-organische Substanz, die in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Nach der Molbilanz ergibt sich für diese eine Zusammensetzung von 1 Mol Phosphor (eingesetzt als PCl_3), 0.18 Mol Ph_2P-Gruppen und 0.36 Mol Chlorid, entsprechend einer Zusammensetzung "$\left[P_{1.18}Ph_{0.36}Cl_{0.36}\right]_x$".

Es sei hier nur das Resultat der Umsetzung angeführt. Eine Erläuterung des Reaktionsablaufs findet sich im Anschluß an den folgenden Versuch.

5. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran

Zu einer Lösung von Phosphor-trichlorid PCl_3 in Tetrahydrofuran wurde soviel Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa, gelöst in Tetrahydrofuran, zugetropft, daß das Molverhältnis 1:1 betrug (Versuch 15).

Die rote Diphenyl-phosphan-natrium-Lösung wurde vollständig entfärbt. Es fiel ein orangefarbener Niederschlag aus; die Reaktionslösung war schwach gelb gefärbt. Nach beendeter Reaktion wurde das Tetrahydrofuran abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Im Rückstand verblieben 0.98 Mol Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl, und im abdestillierten Lösungsmittel fanden sich noch 0.32 Mol unumgesetztes Phosphor-trichlorid, so daß das tatsächliche, umgesetzte Molverhältnis von Ph_2PNa : PCl_3 = 1.5 : 1 betrug (für die Molzahlangaben gilt wieder Fußnote 30).

Der Filterrückstand setzte sich aus 1 Mol NaCl und einer orangefarbenen, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlöslichen Substanz zusammen, in der nach der Molbilanz neben 0.68 Mol Phosphor (eingesetzt als PCl_3) eine zu vernachlässigende Menge an Ph_2P-Gruppen (0.02 Mol) und Chlorid (0.06 Mol) gebunden war.

6. Diskussion der Reaktion zwischen Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa und Phosphor-trichlorid PCl_3

Bei allen drei Umsetzungen von Diphenyl-phosphan-natrium mit Phosphor-trichlorid im Molverhältnis 3:1 bzw. 2:1 bzw. 1:1 darf man primär eine Kondensation von einem Mol Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit einem Mol Phosphor-trichlorid PCl_3 zu Diphenyl-dichlor-diphosphan $Ph_2P\text{-}PCl_2$ annehmen. (Reaktionsschema dazu in Abbildung 6; die eingesetzten bzw. isolierten Verbindungen sind unterstrichen. Die drei Zahlen in Klammer neben den Verbindungen bedeuten die eingesetzten bzw. erhaltenen Molzahlen derselben in der Reihenfolge, wie sie bei den Umsetzungen im Molverhältnis 3:1, 2:1 und 1:1 auftraten. Das bei den Kondensationen in einer dem eingesetzten Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa äquivalenten Menge entstandene Natriumchlorid NaCl wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

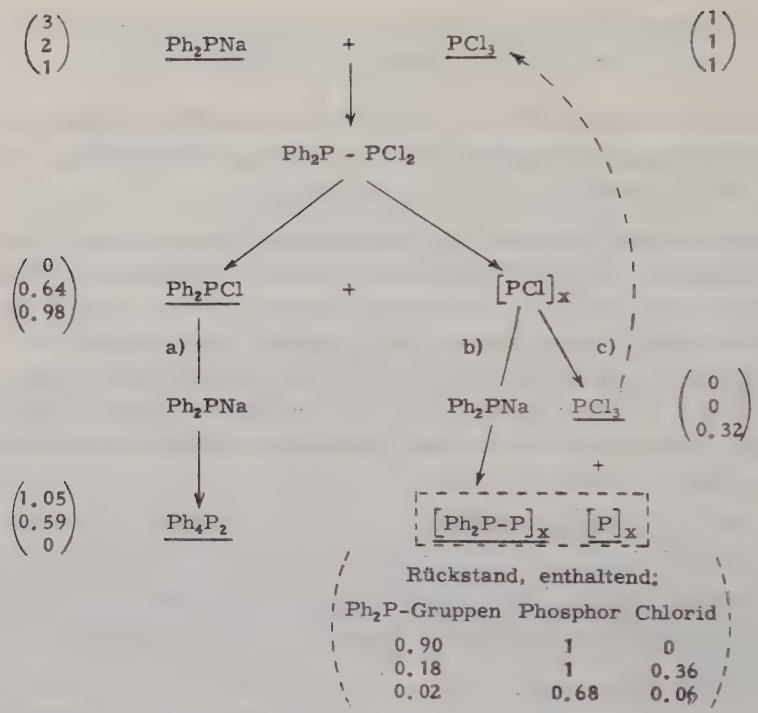


Abbildung 6

Zur Reaktion zwischen Diphenyl-phosphan-natrium und Phosphor-trichlorid

Das bei der Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 primär zu erwartende Diphenyl-dichlor-diphosphan $Ph_2P\text{-}PCl_2$ ist offenbar instabil, denn es konnte nicht gefaßt werden, und zerfällt gemäß $Ph_2P\text{-}PCl_2 \longrightarrow Ph_2PCl + {}^1/_x[PCl]_x$ in Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl und ein polymeres Produkt $[PCl]_x$ [31,32]:

$$\overline{Cl} + P(Cl) + \overline{PPh_2 + Cl} + P(CL) + \overline{PPh_2} \longrightarrow - P(Cl) - P(Cl) - + 2\ Ph_2P - Cl$$

(vgl. die analogen Zerfallsschemata von S. 10 und S. 22).

---

[31] Auch bei P_2Cl_4 und P_2J_4 ist ein ähnlicher Zerfall in PCl_3 bzw. PJ_3 und eine polymere Substanz beobachtet worden (Fußnote 3 bzw. 1 und 4).

[32] Auch $P_2(OR)_4$ disproportioniert leicht in $P(OR)_3$ und ein polymeres $P_n(OR)_m$ (mit $n > m$). Ebenso trat bei dem Versuch, im $P_2(NMe_2)_4$ eine oder mehrere NMe_2-Gruppen durch Einwirkung von HCl durch Cl zu substituieren, Zerfall der intermediär entstandenen Halogen-amino-phosphane unter Disproportionierung ein (Dr. H.Nöth, Privatmitteilung).

Von hier ab unterscheiden sich die einzelnen Umsetzungen:

1) Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 sind sowohl Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa als auch Phosphor-trichlorid PCl_3 bereits im ersten Reaktionsschritt verbraucht. Die Umsetzung bleibt auf dieser Stufe stehen. Als Reaktionsprodukt kann man folglich Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl in entsprechender Menge (1 Mol auf 1 Mol Ph_2PNa und PCl_3) isolieren, während an Stelle von $[PCl]_x$ dessen Disproportionierungsprodukte, nämlich PCl_3 ($^1/_3$ Mol) und P ($^2/_3$ Mol) erhalten werden (Weg c): $3\ PCl \rightarrow PCl_3 + 2\ P$.

Die Instabilität des $[PCl]_x$ ist aus der Tatsache heraus verständlich, daß die Stabilität der Phosphane allgemein mit steigender Elektronegativität der Liganden abnimmt [5] (hierzu beachte man Fußnote [31] und [32]).

Die Reaktion wird insgesamt durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$3\ Ph_2PNa + 3\ PCl_3 \xrightarrow{-\ 3\ NaCl} 3\ Ph_2PCl + {}^2/_n\ [P]_n + PCl_3. \qquad (17)$$

Trotz Anwendung eines Molverhältnisses $Ph_2PNa : PCl_3 = 1 : 1$ reagieren also die Reaktionspartner miteinander im Molverhältnis 1.5 : 1 =

$$3\ Ph_2PNa + 2\ PCl_3 \xrightarrow{-\ 3\ NaCl} 3\ Ph_2PCl + n/2\ [P]_n.$$

2) Sind - wie dies bei der Umsetzung im Molverhältnis 3 : 1 der Fall ist - nach der Primärreaktion, die zu Ph_2PCl und $(PCl)_x$ führt, noch zwei Mol Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa vorhanden, so reagiert das Diphenyl-chlorphosphan Ph_2PCl damit gemäß $Ph_2PCl + NaPPh_2 \longrightarrow Ph_2P\text{-}PPh_2 + NaCl$ weiter zu Tetraphenyl-diphosphan $(Ph_2P)_2$ (Weg a), während die Chloratome des polymeren $[PCl]_x$ durch Ph_2P-Gruppen unter Bildung von $P(PPh_2)_x$ substituiert werden (Weg b): $PCl + NaPPh_2 \longrightarrow P(PPh_2) + NaCl$. Man gelangt so zu einem polymeren Produkt der Zusammensetzung $[-P(PPh_2)-]_x$. Wie man sieht, wird hier $[PCl]_x$ durch die Substitution der stark elektronegativen Chloratome durch Ph_2P-Gruppen einer Disproportionierungsreaktion nach (c) entzogen.

Die Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$3\ Ph_2PNa + PCl_3 \xrightarrow{-\ 3\ NaCl} P_2Ph_4 + {}^1/_n\ [-P(PPh_2)-]_n.$$

Die gemachten Annahmen gelten allerdings nur für den Fall, daß der Zerfall von $Ph_2P\text{-}PCl_2$ in Ph_2PCl und PCl und die Reaktion von Ph_2PNa mit diesen beiden Zerfallsprodukten rascher erfolgt als die Weiterreaktion von $Ph_2P\text{-}PCl_2$ mit Ph_2PNa. Trifft dies nicht zu, so ist die Reaktion (18) so zu erklären, daß sich

aus 3 Ph_2PNa und PCl_3 gemäß $PCl_3 + 3\ NaPPh_2 \longrightarrow P(PPh_2)_3 + 3\ NaCl$ das Tetraphosphan $P(PPh_2)_3 = P_4Ph_6$ bildet, das sich gemäß $P_4Ph_6 \longrightarrow P_2Ph_4 + \frac{1}{n}\left[-P(PPh_2)-\right]_n$ disproportioniert (vgl. S. 22).

3) Die Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium mit Phosphor-trichlorid im Molverhältnis 2 : 1 liegt zwischen den besprochenen Grenzfällen 1) und 2). Nach der allen Umsetzungen gemeinsamen Primärreaktion, in der Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl und $\left[PCl\right]_x$ gebildet werden, ist bei dieser Umsetzung noch ein Mol Diphenyl-phosphan-natrium vorhanden, das nicht ausreicht, um alle Cl-Atome in den beiden Produkten Ph_2PCl und $\left[PCl\right]_x$ zu substituieren. Deshalb reagiert nur ein Teil des gebildeten Diphenyl-chlor-phosphans Ph_2PCl mit Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa zu Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 (Weg a), und ebenso wird im polymeren $\left[PCl\right]_x$ nur ein Teil der Chloratome durch Ph_2P-Gruppen substituiert (Weg b). Die teilweise Substitution der Halogenatome durch Ph_2P-Gruppen im polymeren $\left[PCl\right]_x$ erschwert eine Abspaltung von Phosphor-trichlorid PCl_3 (Weg c) im Vergleich zur leichten Abspaltung von PCl_3 aus der unsubstituierten Verbindung $\left[PCl\right]_x$, woraus sich der Chlorgehalt des festen Rückstandes ("$\left[P_{1,18}Ph_{0,36}Cl_{0,36}\right]$")erklärt.

Daß jedoch die Abspaltung von Phosphor-trichlorid nicht zu vernachlässigen ist und gleichzeitig mit den Reaktionen nach Weg a und b abläuft, geht daraus hervor, daß die Molzahlen von Ph_2PCl und Ph_4P_2 zusammengenommen die Zahl Eins übersteigen. Man kann daraus folgern, daß das abgespaltene Phosphor-trichlorid PCl_3 wieder in die Anfangsreaktion eingeht und bevorzugt vor den Reaktionen nach Weg a) und b) mit Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa reagiert. Damit wird gleichzeitig verständlich, daß bei dieser Reaktion kein freies Phosphor-trichlorid erhalten wird.

Bei der Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium mit Phosphor-trichlorid im Molverhältnis 2 : 1 tritt also neben Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 und Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl noch eine polymere Substanz auf, die Chlor und Ph_2P-Gruppen an Phosphor gebunden enthält. Man kann sich diese als Netzwerk von Phosphoratomen vorstellen, in dem die freien Valenzen teils durch Cl- und teils durch Ph_2P-Reste abgesättigt sind.

Auch hier gelten die gemachten Annahmen nur für den Fall, daß der Zerfall von Ph_2P-PCl_2 in Ph_2PCl und PCl und die Reaktion dieser beiden Zerfallsprodukte mit Ph_2PNa rascher erfolgt als die Weiterreaktion von $PCl_2(PPh_2)$ mit Ph_2PNa zu $PCl(PPh_2)_2$. Trifft dies nicht zu, so entstehen die Reaktionsprodukte Ph_2PCl,

P_2Ph_4 und "$\left[P_{1.18}Ph_{0.36}Cl_{0.36}\right]_x$" durch Zerfall von $PCl(PPh_2)_2$:

$$P_3Ph_4Cl \longrightarrow 0.64\ Ph_2PCl + 0.59\ Ph_2Ph_4 + {}^1/_x \left[P_{1.18}Ph_{0.36}Cl_{0.36}\right]_x.$$

Man kann sich das so vorstellen, daß gemäß $2\ P_3Ph_4Cl \longrightarrow Ph_2PCl + P_2Ph_4 +$ $+ {}^1/_x \left[-P(Cl)-P(PPh_2)-\right]_x$ unter Abspaltung von Ph_2PCl und P_2Ph_4 eine Substanz $\left[-P(Cl)-P(PPh_2)-\right]_x$ gebildet wird (vgl. S. 12, 24 und 22):

$$\overbrace{Ph_2P}\text{-}P(Cl)\text{-}\overbrace{PPh_2}\text{-}Cl\text{-}P(PPh_2)\text{-}\overbrace{PPh_2} \longrightarrow Ph_2PCl + (PPh_2)_2 + {}^1/_n \left[-P(Cl)-P(PPh_2)-\right]_x,$$

die ihrerseits weiteres Ph_2PCl und $(PPh_2)_2$ abzuspalten vermag.

7. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-oxychlorid $POCl_3$ (Molverhältnis 3:1) in Tetrahydrofuran

Da Verbindungen mit vierbindigem Phosphor im allgemeinen beständiger sind als die des dreibindigen, wurde versucht, durch eine Reaktion gemäß der Gleichung

$$3\ Ph_2PNa + POCl_3 \longrightarrow Ph_2P\text{-}\overset{O}{\overset{|}{P}}\!\!<\!\!\begin{matrix}PPh_2\\PPh_2\end{matrix} + 3\ NaCl \qquad (19)$$

zu einem beständigeren, verzweigten Tetraphosphan mit vierbindigem, zentralem Phosphoratom zu gelangen (Versuch 16).

Bei Zugabe einer berechneten Menge Diphenyl-phosphan-natrium-Lösung Ph_2PNa zu einer Phosphor-oxychlorid-Lösung $POCl_3$ in Tetrahydrofuran war an der Entfärbung der roten Diphenyl-phosphan-natrium-Lösung eine Reaktion erkennbar. Die Reaktionslösung blieb farblos, nur ein orangefarbener Niederschlag fiel aus. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Der Extraktionsrückstand war Natriumchlorid und eine orangefarbene, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlösliche, phosphorhaltige Substanz. Aus dem Benzolextrakt wurde eine farblose, halogenfreie Verbindung gewonnen, die selbst nach dem Umkristallisieren aus Chloroform Petroläther unscharf oberhalb 100°C schmolz.

Die Molekulargewichtsbestimmung lieferte einen Wert, der gegenüber dem für das erwartete Tetraphosphan $PO(PPh_2)_3$ berechneten viel zu niedrig lag und besser mit dem für Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 berechneten übereinstimmte. Man kann hiernach wohl einen der Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium mit Phosphor-trichlorid ähnlichen Reaktionsablauf annehmen:

$$3\ Ph_2PNa + POCl_3 \xrightarrow{-\ 3\ NaCl} Ph_4P_2 + {}^1/_n \left[-\overset{O}{\overset{|}{P}}(PPh_2)-\right]_n \qquad (20)$$

Durch Sublimation im Hochvakuum konnte jedoch kein reines Tetraphenyl-diphosphan erhalten werden. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß Sauerstoff (durch das eingesetzte Phosphor-oxychlorid) bei der Reaktion anwesend ist, so daß wahrscheinlich gleichzeitig mit der Kondensationsreaktion eine Redoxreaktion abläuft und auch Verbindungen wie $Ph_2P - PPh_2$ und $Ph_2P - PPh_2$ gebildet werden.
$\quad\quad\quad

also im polymeren Rückstand gebunden waren. Im Falle der Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium mit Phosphor-trichlorid (Gleichung 18) lagen $^2/_3$ der als Diphenyl-phosphan-natrium eingesetzten Ph_2P-Gruppen als Tetraphenyl-diphosphan, $^1/_3$ im polymeren Rückstand vor (n = m in Gleichung (21); man denke sich nur an Stelle von Li Na und an Stelle von Ät Ph geschrieben).

III. Hexaphosphane

1. Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Tetrajod-diphosphan J_2P-PJ_2 in Benzol

Erfahrungsgemäß nimmt die Reaktionsfähigkeit der Halogenphosphane mit steigender Polarisierbarkeit des Halogens zu. Man sollte demnach die größte Reaktionsbereitschaft bei den Jodphosphanen antreffen.

Die Umsetzung von überschüssigem Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Tetrajod-diphosphan P_2J_4 (Versuch 19) in Benzol, das als inertes Reaktionsmedium hier geeigneter erschien als Tetrahydrofuran oder Äther, zeigte jedoch die Sonderstellung, die diese Verbindung unter den Halogenphosphanen einnimmt. Die Umsetzung, die zu einem Oktaphenyl-hexaphosphan $P_2(PPh_2)_4 = P_6Ph_8$ führen sollte, wurde sowohl bei Zimmertemperatur als auch in siedendem Benzol (Siedepunkt 80°C) durchgeführt. Das Tetrajod-diphosphan wurde hierbei nie ganz verbraucht; selbst nach längerer Reaktionszeit waren noch unumgesetzte, rote Kristalle von Tetrajod-diphosphan P_2J_4 zu erkennen. Aus den Benzolfiltraten wurde durch Eindampfen nur eine braune, feste Substanz erhalten, die in Benzol/Petroläther gereinigt wurde.

Das Molekulargewicht der dabei gewonnenen gelben Verbindung lag weit unter dem für das entsprechende Hexaphosphan P_6Ph_8 erwarteten, konnte aber ebensowenig wie die erhaltenen Phosphorwerte einer definierten Verbindung zugeordnet werden.

Es scheint hier keine einfache Reaktionsfolge vorzuliegen. In Anbetracht der geringen thermischen Stabilität des Tetrajod-diphosphans [4] können auch Zerfallsprodukte [1] dieser Substanz auftreten, wie zum Beispiel Phosphor-trijodid und niedere, polymere Jodphosphane, die ihrerseits mit Diphenyl-phosphan-natrium weiterreagieren.

Eine "Reinigung" des braunen, festen Reaktionsproduktes konnte durch Sublimation bei 150°C erzielt werden; die sublimierte, farblose Verbindung war

Tetraphenyl-diphosphan. Wie das Triphosphan P_3Ph_5 und das Tetraphosphan P_4Ph_6 zersetzt sich somit auch das Hexaphosphan P_6Ph_8 leicht unter Disproportionierung zu P_2Ph_4 und anderen nieder- und höhermolekularen Phosphanen P_xPh_y.

IV. Dekaphosphane

1. Umsetzung von Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ mit Phosphor-trichlorid PCl_3 (Molverhältnis 3:2) in Äther

Bei den bisherigen Umsetzungen wurde versucht, Oligophosphane mit gerader und verzweigter Phosphorkette darzustellen, wobei bi- bzw. tri-funktionelle Phosphorverbindungen mit monofunktionellen umgesetzt wurden.

Im Anschluß daran war es interessant zu erfahren, ob man durch Umsetzung einer tri-funktionellen Phosphorverbindung mit einer bi-funktionellen zu Verbindungen mit dreidimensionaler Molekül-Struktur gelangen kann (Versuch 20).

So wurde zu einer Suspension von gelbem Phenyl-phosphan-dilithium $PhPLi_2$ in Äther unter Rühren und Kühlen auf -78°C eine Lösung von Phosphor-trichlorid PCl_3 in Äther in einem der Gleichung

$$3\ PhPLi_2 + 2\ PCl_3 \longrightarrow Ph_3P_5 + 6\ LiCl \qquad (22)$$

entsprechenden Molverhältnis getropft. Es setzte eine heftige Reaktion ein, in deren Verlauf sich der Kolbeninhalt unter Ausscheidung eines Niederschlags orange und dann rot färbte, um bei weiterem Zutropfen von Phosphor-trichlorid wieder nach gelb umzuschlagen. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur gebracht und der Äther abfiltriert.

Nur wenig Substanz blieb nach dem Einengen des Filtrates im Hochvakuum zur Trockne zurück. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes konnte aus dem Filterrückstand gewonnen werden, aus dem das nach obiger Gleichung mitentstandene Lithiumchlorid mit Wasser ausgewaschen wurde. Das zurückgebliebene, gelbe Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Es war halogenfrei und löste sich sehr gut in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und Trichloräthylen, schlecht in Äther und war unlöslich in n-Hexan, Petroläther, Methanol und Wasser.

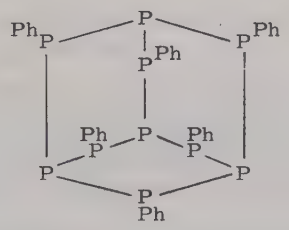
Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Verbindung gegenüber molekularem Sauerstoff. So veränderte sich die Substanz selbst bei längerem Stehen an der Luft unter Ausschluß von Feuchtigkeit nicht; auch war keine Gewichtszunahme festzustellen.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol ergab für die Verbindung die verdoppelte Formel $(Ph_3P_5)_2 = Ph_6P_{10}$:

	M	% P
gef.	775	40.1
ber.	772	40.1

Oberhalb 60°C begann die Substanz zu erweichen; nach längerem Erwärmen auf 110°-120°C war sie noch ganz löslich in Benzol, das Molekulargewicht lag jedoch höher (889) im Vergleich zur ursprünglichen Substanz (775), eine Farbänderung der Verbindung trat nicht auf; nach längerer thermischer Behandlung bei 200°-210°C war die Substanz nicht mehr restlos löslich in Benzol. Man kann dies am besten mit der Bildung höherer Polymerer $(Ph_3P_5)_n$ erklären. Eine Sublimation war aus diesem Grunde selbst im Hochvakuum nicht möglich.

Nach diesen Resultaten dürfte der dimeren Substanz wohl Adamantan-Struktur zukommen:



Diese Struktur kann man sich vom Tetraeder des weißen Phosphors abgeleitet denken, in dem noch an jeder Tetraederkante eine PhP-Gruppe sitzt. Sind die Phosphoratome im Tetraeder des weißen Phosphors nicht durch PhP< -Gruppen, sondern durch Sauerstoff bzw. MeN< -Gruppen miteinander verbunden, so kommt man zu den bekannten Verbindungen P_4O_6 bzw. $P_4(NMe)_6$ [33] mit gleicher Struktur.

Während also ein Tetraphosphan $P(Ph_2)_3$ wegen seiner großen Disproportionierungsneigung unbeständig ist, ist im obigen Dekaphosphan die Atomanordnung $P(P<)_3$ infolge des Einbaus in ein starres Ringgerüst stabil.

---

[33] R.R.Holmes u. J.A.Forstner, J.Amer.chem.Soc. 82, 5509 (1960).

Die Röntgenaufnahme der Substanz zeigte, daß sie zunächst in röntgenamorpher Form anfällt. Nach dem Auflösen in Benzol und langsamen Wiederausfällen mit Petroläther weisen jedoch im Röntgenbild auftretende Linien auf kristalline Bereiche hin.

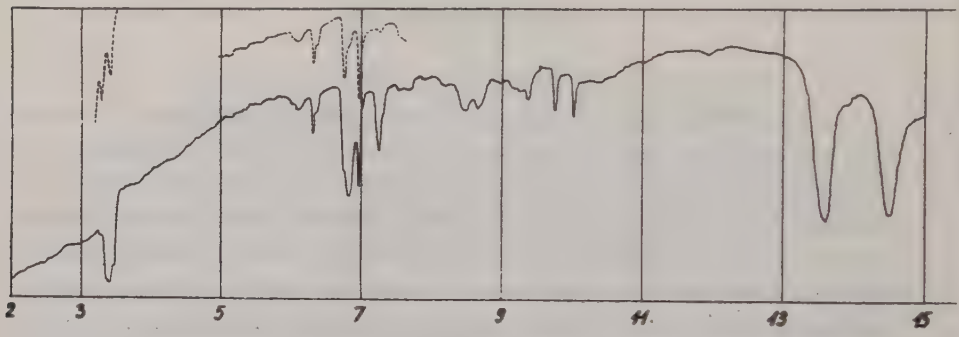


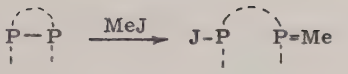
Abbildung 7

Infrarotspektrum von Hexaphenyl-dekaphosphan
(NaCl-Prisma, Nujol und Hostaflon)

Die Absorptionsbanden des Nujols treten bei 3.5 µ, 6.8 µ und 7.2 µ auf. Deshalb wurde das Spektrum in diesem Bereich durch die Aufnahme der Substanz in Hostaflon ergänzt (gestrichelte Linie). Bei 3.3 µ und 13.6 µ treten die Banden für die C-H-Schwingung von Aromaten auf. Die bei 14.5 µ liegende Bande ist charakteristisch für die C-H-Schwingung monosubstituierter Benzolkerne und kurz vor 7 µ ist die Bande der P-Phenyl-Schwingung zu sehen.

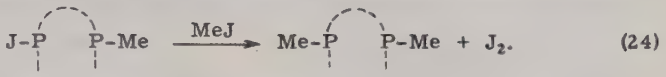
Im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten der Oligophosphane gegenüber Methyljodid - wie dies schon auf Seite 16 beschrieben wurde - war die Umsetzung von Hexaphenyl-dekaphosphan mit Methyljodid von Interesse.

Eine Lösung von Hexaphenyl-dekaphosphan $P_{10}Ph_6$ in Benzol wurde mit einem Überschuß an Methyljodid MeJ versetzt. Nach längerem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur war nur eine Dunkelfärbung der Lösung durch ausgeschiedenes Jod, jedoch keine Salzbildung eingetreten. Nachdem das Benzol und das überschüssige Methyljodid im Hochvakuum abgezogen worden waren, blieb ein durch Jod stark verunreinigter, zäher Rückstand übrig, woraus sich keine einheitliche Verbindung gewinnen ließ. Aus diesem Ergebnis kann man schließen, daß sich Methyljodid nicht an ein freies Elektronenpaar eines Phosphoratoms im Molekül des Hexaphenyl-dekaphosphans unter Bildung eines stabilen Salzes anlagert, sondern daß wahrscheinlich einzelne P-P-Bindungen durch Methyljodid gespalten werden



(23)

und sich daran eine Reaktion mit weiterem Methyljodid - analog dem Reaktionsverlauf nach Gleichung (11) auf Seite 16 - unter Jodausscheidung anschließt:



(24)

Eine zweite Darstellung von Hexaphenyl-dekaphosphan wurde unter Ausschluß von Wasser, sonst aber analog der ersten durchgeführt:

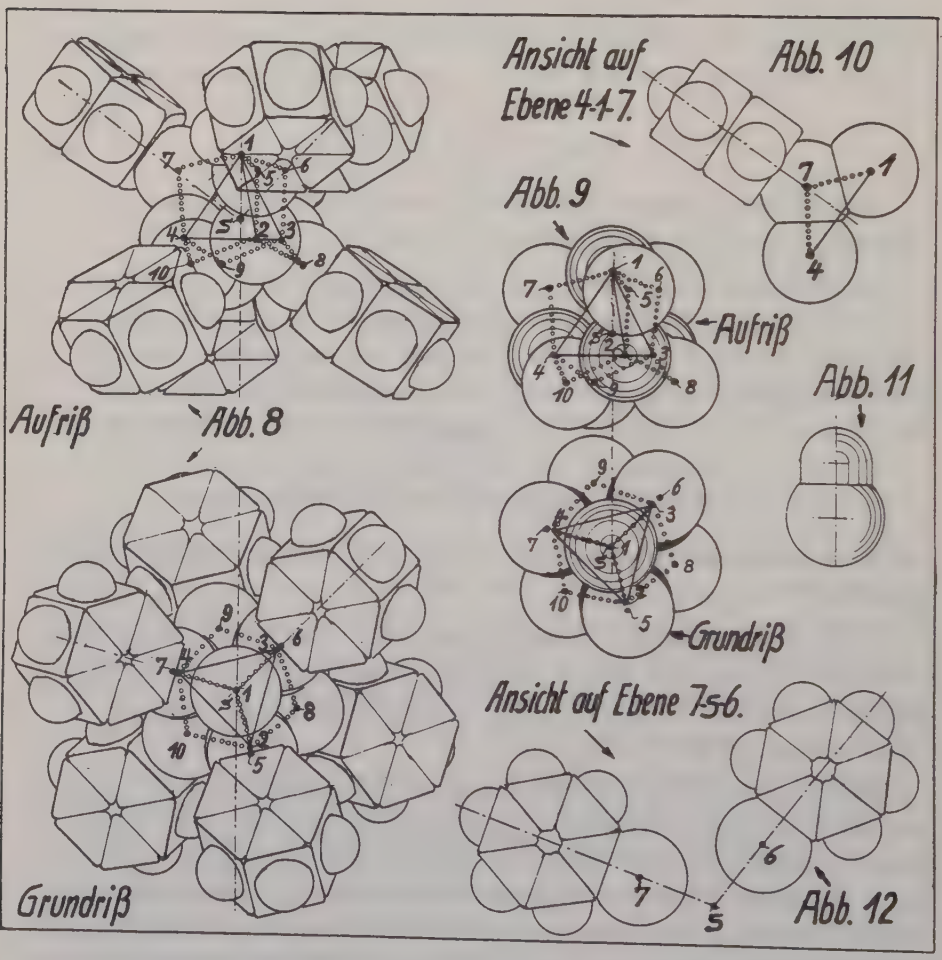
Zu einer Suspension von Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ in Äther wurde bei -78°C die berechnete Menge Phosphor-trichlorid PCl_3 gegeben. Der Äther wurde in diesem Falle im Hochvakuum abgezogen und der gelbe Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Benzolextrakten konnte die gleiche, halogenfreie, gelbe Substanz wie im vorhergehenden Versuch gewonnen werden.

2. Kalottenmodell des Hexaphenyl-dekaphosphans $P_{10}Ph_6$

Das Kalottenmodell wurde unter Zugrundelegung der Kalotten nach Briegleb konstruiert.

Die Struktur des Hexaphenyl-dekaphosphans kann man sich von einem Phosphortetraeder, wie er im Molekül des weißen Phosphors vorliegt, hergeleitet denken, in dem die vier Phosphoratome an den Tetraederkanten durch PhP<-Gruppen überbrückt sind.

Das blanke Phosphorgerüst ohne Phenylkerne zeigt Abbildung 9 in Grund- und Aufriß. Die vier Phosphoratome an den Tetraederecken (1, 2, 3, 4) sind schraffiert gezeichnet. Für den P<P>P-Winkel wurde ein unter den verschiedenen Bindungswinkeln, die in bekannten Verbindungen des dreibindigen Phosphors vermessen wurden, mittlerer Wert von 100° [1] angenommen. Die sechs übrigen Phosphoratome (5, 6, 7, 8, 9, 10) tragen eigentlich noch je einen Phenylkern, wie es das vollständige Modell des Hexaphenyl-dekaphosphan-Moleküls in Abbildung 8 in Grund- und Aufriß zeigt. Dazu muß noch gesagt werden, daß jeweils die drei Bindungen an den phenyltragenden Phosphoratomen in der Zeichnung koplanar angenommen wurden. Eine Abwinkelung der P-Phenyl-Bindung aus dieser Bindungsebene heraus ist möglich, ohne daß die Phenylkerne benachbarter Phosphoratome sich berühren; dies veranschaulicht Abbildung 12, in der eine Ansicht auf die Ebene, die durch den Mittelpunkt der beiden phenyltra-



Abbildungen 8-12
Kalottenmodell des Hexaphenyl-dekaphosphans

genden Phosphoratome 6 und 7 und dem Tetraederschwerpunkt s festgelegt ist, gezeigt wird.

Auch die Abwinkelung der P-Phenyl-Bindung in der Ebene, die durch eine Tetraederkante und den Tetraederschwerpunkt s verläuft, in Richtung zu den Phosphoratomen an den Tetradederecken hin ist möglich, wie die Abbildung 10 zeigt.

Abbildung 11 wurde hinzugefügt, um den Raumbedarf eines am Phosphor semipolar gebundenen Sauerstoffs zu zeigen, wie es für das Kalottenmodell der im folgenden Versuch erhaltenen Verbindung von Wichtigkeit ist.

3. Umsetzung von Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ mit Phosphor-oxychlorid $POCl_3$ (Molverhältnis 3:2) in Äther

Die überraschende Beständigkeit des Hexaphenyl-dekaphosphans gegenüber molekularem Sauerstoff warf die Frage auf, ob man durch Umsetzung von Phenyl-phosphan-dilithium $PhPLi_2$, mit Phosphor-oxychlorid $POCl_3$ zu einem Oxid des Hexaphenyl-dekaphosphans gelangen kann, bei dem die vier Phosphoratome an den Tetraederecken im Molekül des Hexaphenyl-dekaphosphans noch jeweils ein Sauerstoffatom semipolar gebunden haben (Versuch 21).

So wurde zu einer Suspension von Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ in Äther soviel einer ätherischen Lösung von Phosphor-oxychlorid $POCl_3$ zugetropft, wie der Gleichung

$$3\ PhPLi_2 + 2\ POCl_3 \longrightarrow Ph_3P_5O_2 + 6\ LiCl \qquad (25)$$

entsprach. Schon bei -78°C Kühlbadtemperatur trat heftige Reaktion ein, in deren Verlauf sich der Kolbeninhalt unter Ausscheidung eines Niederschlags orange und dann rot färbte, um bei weiterem Zutropfen von Phosphor-oxychlorid wieder nach gelb umzuschlagen. Der Äther wurde im Hochvakuum abgezogen und der gelbe Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus dem Benzolextrakt konnte eine gelbe Verbindung erhalten werden, deren Molekulargewicht für die Substanz die verdoppelte Formel $(Ph_3P_5O_2)_2 = Ph_6P_{10}O_4$ ergab:

	M	% P
gef.	831	36.7
ber.	836	36.9

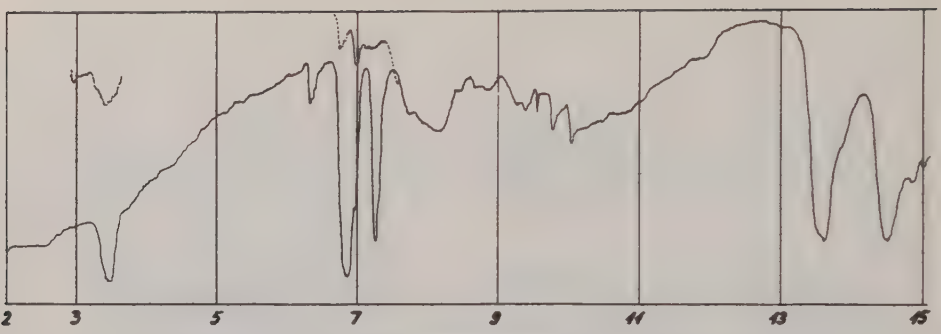


Abbildung 13

Infrarotspektrum von Hexaphenyl-dekaphosphan-tetroxid
(NaCl-Prisma, Nujol und Hostaflon)

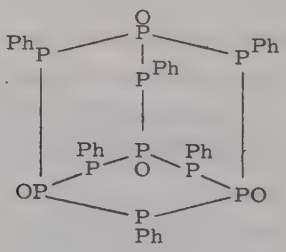
Die ausgezogene Kurve ist die Aufnahme der Substanz in Nujol, die gestrichelte die Aufnahme der Verbindung in Hostaflon. Das Spektrum stimmt mit dem Spektrum von Hexaphenyl-dekaphosphan (Abbildung 7) überein. Die Erläuterung jenes Spektrums gilt deshalb auch für dieses Spektrum. Der einzige Unterschied zu Abbildung 7 besteht hier im Auftreten der P-O-Bande bei 8 μ.

Die Verbindung löst sich sehr gut in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform, schlecht in Äther und nicht in n-Hexan.

Beim Stehen an der Luft zerfließt die Substanz innerhalb eines Tages.

Oberhalb 60°C beginnt die Substanz zu erweichen; nach thermischer Behandlung bei 200°C ist sie nicht mehr restlos löslich in Benzol. Man kann dies am besten mit der Bildung höherer Polymerer $(Ph_3P_5O_2)_n$ erklären. Eine Sublimation war aus diesem Grunde selbst im Hochvakuum nicht möglich.

Es wird für die Substanz ebenfalls Adamantan-Struktur angenommen.



Beschreibung der Versuche

I. Arbeitsmethodik

1. Apparative Anordnungen

Für den Umgang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen, die im Hochvakuum flüchtig sind, eignet sich am besten eine Arbeitsweise nach dem Hochvakuumverfahren von A. Stock. Soweit möglich wurde die Umsetzung der Reaktionspartner, die Trennung und die Untersuchung der Reaktionsprodukte in einer Stockschen Hochvakuumapparatur durchgeführt. Sie diente auch zur Reinigung der Ausgangspräparate. Eine genauere Beschreibung der Apparatur findet mań bei H. Lux, Anorg. chem. Experimentierkunst, Leipzig 1959.

2. Analysenmethoden

a) Halogenide

Die Halogen-Bestimmung wurde nach Volhard durch Titration mit 0.1n $AgNO_3$ durchgeführt. Reduzierende Proben wurden vorher mit verdünnter HNO_3 in der Wärme oxydiert.

b) Kohlenstoff und Wasserstoff

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen organischer Substanzen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des hiesigen Instituts und von Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach/Ofr. durchgeführt.

c) Phosphor

Phosphorhaltige Substanzen wurden entweder einige Male mit konz. H_2SO_4 und 30proz. H_2O_2 abgeraucht oder in der Parr-Bombe mit Na_2O_2 oxydiert und die so gebildete Phosphorsäure nach zwei Methoden gefällt.

Bestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat: [34]
Die Phosphorsäure enthaltende Lösung wurde auf 250 ml aufgefüllt und 5-50 ml davon, je nach Phosphorgehalt, entnommen. Die Fällung wurde mit 50 ml Fällungsreagens (25 g $(NH_4)_2SO_4$, 225 ml konz. HNO_3, 75 g Ammoniummolybdat, 275 ml Wasser) nach Zusatz von 40 ml schwefelsäurehaltiger Salpetersäure in der Hitze vorgenommen. Der Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, in einem Glasfiltertiegel G4 abfiltriert, mit Waschflüssigkeit und hierauf mit Aceton gewaschen und anschließend im Vakuumexsikkator getrocknet (Umrechnungsfaktor für Phosphor = 0,014345).

[34] W. Fresenius u. G. Jander, Handbuch der Anal. Chem. V, a, S. 32 (1951).

Bestimmung als Magnesium-pyrophosphat:
Die Phosphorsäure wird als Magnesium-ammonium-phosphat gefällt und durch Erhitzen auf 900°C in die Wägeform Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, übergeführt (Umrechnungsfaktor für Phosphor = 0,2783). Näheres darüber findet man bei H. Lux, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, München 1949).

d) Molekulargewichtsbestimmung

Molekulargewichtsbestimmungen wurden in einer Beckmannapparatur nach der kryoskopischen Methode in Benzol vorgenommen. Das Molekulargewicht errechnet sich nach der Formel

$$M = \frac{K \cdot S}{L \cdot \Delta t}$$

wobei S = Substanzeinwaage, L = Gewicht des Benzols, Δt = Gefrierpunktserniedrigung und K = kryoskopische Konstante für Benzol = $5.1 \cdot 10^3$ bedeuten.

II. Ausgangspräparate

Käufliche Präparate wie PCl_3, PBr_3, $POCl_3$, $N(Ät)_3$, MeJ erforderten eine sorgfältige Reinigung, die durch fraktionierte Destillation in der Hochvakuumapparatur oder durch Destillation über eine mit Raschig-Spiralen gefüllte Kolonne erfolgte.

1) Lösungsmittel

Da Phosphorhalogenide und Phosphor-Metall-Verbindungen besonders feuchtigkeitsempfindlich sind, mußten die verwendeten Lösungsmittel sorgfältig absolutiert werden.

2) Lithiumalanat

Eine ätherische $LiAlH_4$-Lösung wurde durch Umsetzung einer unter Äther gemahlenen LiH-Suspension mit einer ätherischen $AlCl_3$-Lösung nach den Angaben von A. E. Finholt, A. C. Bond und H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1199 (1947), dargestellt. Der Gehalt der Lösung wurde nach Hydrolyse einer geringen Menge Lösung mit Wasser und Titration des entstandenen Lithiumhydroxids mit 0.1n H_2SO_4 in der Wärme gegen Bromthymolblau als Indikator bestimmt.

3) Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$

Nach B. Buchner u. B. Lockhart, J. Amer. chem. Soc. 73, 755 (1951) wird in einer Friedel-Crafts-Reaktion aus 165 g (1.2 Mol) PCl_3, 23.4 g (0.3 Mol) Benzol und 53 g (0.4 Mol) $AlCl_3$ zunächst $PhPCl_2 \cdot AlCl_3$ dargestellt. Aus diesem Komplex wird $PhPCl_2$ in Freiheit gesetzt, indem eine äquivalente Menge $POCl_3$ zugegeben wird, das das $AlCl_3$ als Anlagerungsprodukt $AlCl_3 \cdot POCl_3$ bindet. $PhPCl_2$ wird mit Petroläther extrahiert und im Hochvakuum fraktioniert (68°-70°C/1 Torr). Die Ausbeute beträgt 75%, bezogen auf eingesetztes Benzol.

4) Phenyl-phosphan $PhPH_2$

Phenylphosphan läßt sich durch Hydrierung von Phenyl-dichlor-phosphan mit ätherischer Lithiumalanatlösung gewinnen (R. Horvat u. A. Furst, J. Amer. chem. Soc. 74, 562 (1952)):

$$LiAlH_4 + 2\ PhPCl_2 \longrightarrow 2\ PhPH_2 + LiAlCl_4$$

Gegenüber den herkömmlichen Methoden erzielt man eine bessere Ausbeute, wenn man nach G. Müller-Schiedmayer (Diplomarbeit, Universität München 1958) einen Überschuß an $LiAlH_4$ anwendet.

Eine Lösung von $PhPCl_2$ in Äther wird bei -10°C zu einer ätherischen $LiAlH_4$-Lösung so zugetropft, daß das Molverhältnis $PhPCl_2 : LiAlH_4 = 4:3$ beträgt. Nach dem Umsatz erfolgt Zugabe von verdünnter HCl und Wasser; die ätherische Schicht wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. $PhPH_2$ siedet bei 160°C. Die Ausbeute betrug 66.5%.

5) Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$

$PhPLi_2$ kann durch Zutropfen einer entsprechenden Menge ätherischer Lithiumbutyllösung zu einer Lösung von Phenylphosphan in Äther erhalten werden (K. Issleib u. A. Tzschach, Ber. 92, 1118 (1959)):

$$PhPH_2 + 2\ LiBu \longrightarrow PhPLi_2 + 2\ BuH$$

Die Umsetzung verläuft quantitativ.

6) Diphenyl-chlor-phosphan Ph_2PCl

(Wm. A. Higgins, P. W. Vogel, W. G. Craig, J. Amer. chem. Soc. 77, 1864 (1955) und C. Stuebe, W. M. Le Suer, G. R. Norman, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 (1955)). 663 g (8.5 Mol) Benzol werden mit 189 g (0.42 Mol) P_4S_{10} und 454 g (3.4 Mol) $AlCl_3$ drei Stunden unter Rühren auf 60°C erhitzt, dann noch fünf Stunden am Rückfluß gekocht, über Nacht stehen gelassen und am folgenden Tag auf Eis gegossen. Die benzolische Schicht wird abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und bei reduziertem Druck etwas eingeengt. Es hat sich nach

$$8\ PhH + P_4S_{10} \xrightarrow{AlCl_3} 4\ Ph_2PSSH + 2\ H_2S$$

Diphenyl-thiophosphonsäure gebildet. Ohne diese zu isolieren, wird in die benzolische Lösung Chlorgas eingeleitet. Es entsteht gemäß

$$Ph_2PSSH + 3\ Cl_2 \longrightarrow Ph_2PCl_3 + S_2Cl_2 + HCl$$

Diphenyl-phosphor-trichlorid, das durch langsames Erwärmen mit 43 g rotem Phosphor auf 180°C zu Diphenyl-chlorphosphan reduziert wird:

$$3\ Ph_2PCl_3 + 2\ P \longrightarrow 3\ Ph_2PCl + 2\ PCl_3.$$

Durch Destillation im Vakuum kann Ph_2PCl in 60proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes P_4S_{10}, gewonnen werden. Ph_2PCl siedet bei 111°C 0.3 Torr.

7) Diphenylphosphan-natrium Ph_2PNa

Nach K. Issleib und A. Tzschach [32] kann Diphenylphosphan-natrium durch Umsetzung von 10 ml (55.8 mMol) Ph_2PCl mit 7-8 g Natrium in siedendem Dioxan erhalten werden. Die anfänglich klare Lösung trübt sich im Verlauf von drei bis vier Stunden und nimmt eine gelbe Farbe an. Die Lösung wird noch heiß über eine Fritte filtriert. Während des Abkühlens erscheinen gelbe Kristalle von Diphenylphosphan-natrium. Sie enthalten im getrochneten Zustand noch wechselnde Mengen Dioxan. In Äther, Petroläther, Benzol ist Ph_2PNa unlöslich, in Tetrahydrofuran gut löslich.

8) Diphenylphosphan Ph_2PH

Ph_2PH läßt sich durch Hydrieren von Ph_2PCl mit $LiAlH_4$ in Äther gewinnen. (W. Kuchen u. H. Buchwald, Angew. Chem. 68, 791 (1956)) Die Durchführung ist analog der Darstellung von $PhPH_2$ (4). Man arbeitet auch hier zweckmäßigerweise mit einem Überschuß an $LiAlH_4$, etwa Ph_2PCl : $LiAlH_4$ = 2 : 1.

9) Phenyl-dibromphosphan $PhPBr_2$

Die Darstellung von $PhPBr_2$ nach A. Michaelis u. H. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 519 (1876), wurde nach G. Müller-Schiedmayer (Diplomarbeit, Universität München 1958) modifiziert:
71 g (0.2 Mol) $HgPh_2$ wurden in siedendem Toluol mit 54 g (0.2 Mol) PBr_3 umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und im Vakuum destilliert. $PhPBr_2$ siedet bei 91°/3 Torr. Die Ausbeute beträgt 70%.

10) Diphenyl-brom-phosphan Ph_2PBr

Da keine geeignete Darstellungsmethode für Diphenyl-brom-phosphan gefunden werden konnte, wurde versucht, es analog dem Diphenyl-chlor-phosphan (6) darzustellen.

Wie dort beschrieben, wurde zunächst Ph_2PSSH dargestellt. In die benzolische Lösung von Ph_2PSSH wurde Brom getropft. Die Reaktion war so stark exotherm, daß gekühlt werden mußte. Die dabei entstandenen roten Kristalle von Ph_2PBr_3 wurden mit Petroläther gewaschen und mit rotem Phosphor reduziert. Die Zugabe des roten Phosphors mußte vorsichtig geschehen, da die Reaktion stark exotherm verlief. Das Diphenyl-brom-phosphan wurde anschließend im Vakuum destilliert. Ph_2PBr siedet bei 165°-167°C/4 Torr. Die Ausbeute betrug 27%, bezogen auf eingesetztes P_4S_{10}.
Zur Charakterisierung der Substanz wurde der Brom- und Phosphorgehalt bestimmt:

Bromgehalt: Substanzeinwaage 500.6 mg
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 20 ml
Verbrauch an 0.1n KSCN 1.2 ml

Phosphorbestimmung: als Ammonium-molybdato-phosphat
Substanzeinwaage 150.5 mg
Auswaage an Molybdatophosphat 1179.5 mg

Analysenergebnis

Ph_2PBr: $Br_{gef.}$ 30.01% $Br_{ber.}$ 30.16%
$P_{gef.}$ 11.24% $P_{ber.}$ 11.69%

11) Äthyl-dichlor-phosphan $ÄtPCl_2$

In eine auf 0°C gekühlte Suspension von $AlCl_3$ in PCl_3 im Molverhältnis 1 : 1 wird die entsprechende Menge Äthylchlorid ÄtCl eingeleitet (J. P. Clay, Org. Chem. 16, 892 (1951)):

$$PCl_3 + AlCl_3 + ÄtCl \longrightarrow (ÄtPCl_3)^+(AlCl_4)^-.$$

Es bildet sich eine homogene Flüssigkeit, die beim Stehen über Nacht kristallisiert. Die Kristalle von $(ÄtPCl_3)^+(AlCl_4)^-$ werden nun nach I. P. Komkov, K. V. Karavanov u. S. Z. Ivim, Zhur. Obshchei. Khim 28, 2963 (1958), mit Aluminiumpulver reduziert: Man gibt hierzu ein Gemisch von 5.4 g Aluminiumpulver und 45 g KCl langsam zu 100 g $(ÄtPCl_3)^+(AlCl_4)^-$, das bis zum Schmelzen erhitzt wird. Unter stark exothermer Reaktion, bei der zugleich weißer Phosphor entsteht, findet die Umsetzung statt. Das KCl dient zum Binden des Aluminiumchlorids:

$$3\ (ÄtPCl_3)^+(AlCl_4)^- + 2\ Al + 5\ KCl \longrightarrow 3\ ÄtPCl_2 + 5\ K(AlCl_4).$$

Das $ÄtPCl_2$ kann hieraus abdestilliert werden. Siedepunkt 113°-114°C/752 Torr. Die Ausbeute betrug 39%, bezogen auf eingesetztes Äthylchlorid.

12) Diäthylphosphan $Ät_2PH$

Nach K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 704 (1959), wurden zu einem Äthylgrignard (bereitet aus 36 g Magnesiumspänen, 500 ml Äther, 163.5 g Äthylbromid) bei 22°-23°C Innentemperatur unter kräftigem Rühren innerhalb 4-5 Stunden 86 g $PSCl_3$ in 100 ml Äther getropft

$$6\ ÄtMgBr + 2\ PSCl_3 \longrightarrow Ät_2P\overset{S}{\overset{|}{-}}P\overset{S}{\overset{|}{-}}Ät_2 + Ät_2 + 6\ MgClBr.$$

Nachdem man die Lösung am Wasserbad erhitzt hat, gibt man 10proz. H_2SO_4 zu, bis zwei Schichten entstehen, trennt die Ätherschicht ab, trocknet den Äther mit Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab. Das zurückgebliebene Öl erstarrt beim Abkühlen zu Blättchen, die aus Aceton Wasser umkristallisiert werden können. Smp. 76°-77°C. Ausbeute: 65.2% d. Th..

24 g des so gewonnenen $Ät_4P_2S_2$ werden in Äther suspendiert und mit 220 mMol $LiAlH_4$ in Äther zu Diäthylphosphan $Ät_2PH$ reduziert. Das überschüssige $LiAlH_4$ wird mit Wasser zersetzt, die abgetrennte Ätherschicht mit Na_2SO_4 getrocknet und die Ätherlösung über eine Kolonne destilliert. $Ät_2PH$ siedet bei 83°-86°C. Die Ausbeute beträgt 70% d. Th.

13) Diäthylphosphan-lithium $Ät_2PLi$

Zu einer Lösung von Diäthylphosphan in Äther wird bei Zimmertemperatur die berechnete Menge Lithiumbutyl in Äther gegeben. (K. Issleib u. A. Tzschach Ber. 92, 1118 (1959)) Die Umsetzung verläuft quantitativ nach

$$Ät_2PH + BuLi \longrightarrow Ät_2PLi + BuH.$$

14) Tetrajod-diphosphan P_2J_4

P_2J_4 läßt sich nach M. Baudler [4] direkt aus den Elementen in großer Reinheit darstellen.

III. Umsetzung von Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Quecksilber

Versuch 1: Umsetzung von $PhPBr_2$ mit überschüssigem Hg

14.2 g (53 mMol) $PhPBr_2$ in 50 ml Benzol wurden mit 50.0 g (249 mMol) Hg versetzt und am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach sechs Stunden war die benzolische Lösung halogenfrei. Der entstandene Niederschlag von Hg_2Br_2 und überschüssiges Hg wurden abfiltriert und das klare Filtrat im Hochvakuum zur Trockne eingedampft. Der schwach gelbe Rückstand wurde aus Benzol Petroläther umkristallisiert. Es wurden so 5.2 g (12.02 mMol = 91% d. Th.) farbloses Tetraphenyl-cyclotetraphosphan Ph_4P_4 vom Schmelzpunkt 151°C (Literatur: 154°C) erhalten, was innerhalb des Aufarbeitungsfehlers einem quantitativen Umsatz entspricht.

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung:

a)	Substanzeinwaage	S = 0.1978 g	b) S = 0.1830 g
	Lösungsmittel (Benzol)	L = 22.83 g	L = 22.83 g
	Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.10°C	Δt = 0.09°C

Phosphorbestimmung als Magnesium-pyrophosphat:

Substanzeinwaage 186.9 mg
Auswaage an $Mg_2P_2O_7$ 196.2 mg

Analysenergebnis

$(PPh)_4$: a) $M_{gef.}$ 441.9
b) $M_{gef.}$ 454.2
$M_{ber.}$ 432.4

$P_{gef.}$ 29.2% $P_{ber.}$ 28.7%

Ergebnis: $PhPBr_2$ reagiert mit überschüssigem Hg bei 80°C quantitativ unter Bildung von farblosem Tetraphenyl-cyclotetraphosphan.

Versuch 2: Umsetzung von $PhPCl_2$ mit überschüssigem Hg

25.5 g (142 mMol) $PhPCl_2$ wurden in 100 ml Benzol mit 65.0 g (324 mMol) Hg unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Es war selbst nach sechsstündigem Sieden kein Niederschlag ausgefallen. Aus dem Benzolfiltrat konnten 25.1 g (140 mMol) unumgesetztes $PhPCl_2$ durch Destillation zurückgewonnen werden, das durch seinen Chloridgehalt charakterisiert wurde.

Analysendaten

Chloridbestimmung: Substanzeinwaage 114.03 mg
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 14.41 ml
Verbrauch an 0.1n KSCN 1.88 ml

Analysenergebnis

$PhPCl_2$: $Cl_{gef.}$ 39.15% $Cl_{ber.}$ 39.62%

Ergebnis: $PhPCl_2$ wird durch Hg in siedendem Benzol nicht enthalogeniert.

Versuch 3: Umsetzung von Ph_2PBr mit überschüssigem Hg

14.7 g (55.5 mMol) Ph_2PBr wurden mit 38.0 g (189 mMol) Hg in 100 ml Benzol sechs Stunden unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Nur ein geringer Niederschlag setzte sich ab. Die Lösung wurde abfiltriert und das Benzol im Vakuum abgezogen. Durch Destillation konnten 13.8 g (52.8 mMol) unumgesetztes Diphenyl-brom-phosphan zurückgewonnen werden. Dies besagte, daß die Reaktion erst zu 5% abgelaufen war. Der Bromgehalt des zurückgewonnenen Ph_2PBr wurde bestimmt.

Analysendaten

Bromidbestimmung: Substanzeinwaage 380.7 mg
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 20.3 ml
Verbrauch an 0.1n KSCN 5.7 ml

Analysenergebnis

Ph_2PBr: $Br_{gef.}$ 30.64% $Br_{ber.}$ 30.15%

Ergebnis: Ph_2PBr reagiert mit Hg in siedendem Benzol so langsam, daß eine Darstellung von P_2Ph_4 auf diesem Wege unzweckmäßig erscheint.

Versuch 4: Umsetzung von $ÄtPCl_2$ mit überschüssigem Hg

6.5 g (49.6 mMol) $ÄtPCl_2$ wurden mit 23.0 g (115 mMol) Hg in 100 ml Benzol zehn Stunden unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Das Ausbleiben eines Niederschlages zeigte bereits an, daß keine Umsetzung eingetreten war. Es wurde aber noch der Gesamthalogengehalt der Benzollösung bestimmt.

Analysendaten

Chloridbestimmung: Die Benzollösung wurde mit Benzol auf 250 ml aufgefüllt. 5 ml wurden davon zur Halogenbestimmung entnommen und mit Wasser HNO_3 hydrolysiert.
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 28.5 ml
Verbrauch an 0.1n KSCN 9.2 ml

Analysenergebnis

In der Lösung befanden sich insgesamt 96.5 mMol Chlorid, also das gesamte, eingesetzte Halogenid.

Ergebnis: $ÄtPCl_2$ reagiert in siedendem Benzol nicht mit Hg.

IV. Umsetzung von Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Organo-phosphanen $R_{3-n}PH_n$

Versuch 5: Umsetzung von Ph_2PH mit $PhPCl_2$ im Molverhältnis 2 : 1

Auf eine eingefrorene Lösung von 4.367 g (23.5 mMol) Ph_2PH in 50 ml Äther wurde im Hochvakuum eine ätherische Lösung von 2.185 g (12.2 mMol) $PhPCl_2$ aufkondensiert. Die Lösungen wurden in einem Kühlbad von -20°C lang-

sam aufgetaut und unter Rühren bis auf Zimmertemperatur angewärmt. Es trat keine HCl-Entwicklung ein, auch war keine Veränderung der Reaktionslösung erkennbar. Der im Hochvakuum bei -10°C in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle abdestillierte Äther war halogenfrei. Zurück blieben nur die unumgesetzten, flüssigen Ausgangsprodukte, die jedoch durch Destillation bei erhöhter Temperatur nicht getrennt werden konnten. Es setzt nämlich hier unter HCl-Entwicklung eine Kondensationsreaktion ein, die aber nicht zu dem gewünschten Triphosphan führt [7].

Ergebnis: Ph_2PH reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit $PhPCl_2$.

Versuch 6: Umsetzung von Ph_2PH mit $PhPBr_2$ im Molverhältnis 2 : 1

Auf eine eingefrorene Lösung von 3.0705 g (11.45 mMol) $PhPBr_2$ in 50 ml Äther wurde eine Lösung von 3.98 ml (22.9 mMol) Ph_2PH in 50 ml Äther im Hochvakuum aufkondensiert. Beim langsamen Auftauen und Erwärmen auf -10°C fiel ein farbloser Niederschlag aus. Bromwasserstoffentwicklung war, wie man am Manometerstand erkennen konnte, nicht eingetreten. Der im Vakuum abgezogene Äther war nahezu bromfrei. Das gesamte eingesetzte Bromid mußte demnach in der im Rückstand verbliebenen, gelblichen Festsubstanz gebunden sein. Die Verbindung war an der Luft unbeständig; sie zerfloß innerhalb kurzer Zeit. Beim Erhitzen auf über 60°C trat Zersetzung ein, denn beim Abkühlen erstarrte die Substanz nicht mehr vollständig. Mit Triäthylamin trat eine stark exotherme Reaktion ein.

Analysendaten

Bromidbestimmung: Substanzeinwaage 66.4 mg
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 7.04 ml
Verbrauch an 0.1n KSCN 5.03 ml

Phosphorbestimmung als Magnesium-pyrophosphat:
Substanzeinwaage 208.2 mg
Auswaage an $Mg_2P_2O_7$ 110.2 mg

Analysenergebnis

$P_3Ph_5 \cdot 2\,HBr$: $Br_{gef.}$ 24.19% $Br_{ber.}$ 24.96%
$P_{gef.}$ 14.73% $P_{ber.}$ 14.51%

Um die Abspaltbarkeit von HBr aus dem erhaltenen Produkt zu prüfen, wurde die Verbindung 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur im Vakuum (ca. 5 Torr)

belassen, wobei gleichzeitig der abgespaltene Bromwasserstoff in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren wurde. Anschließend wurde wieder der Bromidgehalt der Substanz bestimmt.

Analysendaten

Bromidbestimmung: Substanzeinwaage 370.6 mg
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 10.06 ml
Verbrauch an 0.1n KSCN 0.82 ml

Analysenergebnis

Für die Substanz errechnet sich hieraus ein Bromidgehalt von 19.92%. Hinsichtlich des Bromgehaltes der Ausgangsverbindung von 24.96% im $P_3Ph_5 \cdot 2\,HBr$ bedeutet dies eine Abnahme des Bromgehalts um ca. 20%.

Ergebnis: Ph_2PH reagiert mit $PhPBr_2$ im Molverhältnis 2:1 schon unterhalb Zimmertemperatur zu einer farblosen, ätherunlöslichen Verbindung $Ph_5P_3 \cdot 2\,HBr$.

Versuch 7: Umsetzung von Ph_2PH mit $PhPBr_2$ im Molverhältnis 2:1 in Gegenwart von $NÄt_3$

In einen Reaktionskolben wurden 4.3091 g (16 mMol) $PhPBr_2$ in 20 ml Äther gegeben. Sodann wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff eine Lösung von 5.57 ml (32 mMol) Ph_2PH in 15 ml Äther aufkondensiert und hierauf noch eine Lösung von 4.42 ml (32 mMol) $NÄt_3$ in 15 ml Äther. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Kühlbad von -30°C aufgetaut und unter Rühren bis auf Zimmertemperatur gebracht. Es fiel ein farbloser Niederschlag von $[NÄt_3H]Br$ aus, der getrocknet 6.0023 g wog. Es wären 5.8275 g $[NÄt_3H]Br$ zu erwarten gewesen. Etwas Phosphor-organische Substanz war aber mit ausgefallen, wie die nicht vollständige Löslichkeit des Niederschlags in Wasser anzeigte. Aus dem im Vakuum zur Trockne eingeengten Filtrat wurde eine gelbliche Substanz erhalten, die mehrere Male aus Äther/Petroläther umgefällt wurde. Es wurde so eine halogen- und stickstofffreie, farblose Verbindung gewonnen, die stark reduzierend wirkte. Konzentrierte H_2SO_4 wurde zu Schwefliger Säure reduziert, mit konzentrierter HNO_3 trat fast explosionsartige Reaktion ein, und aus wäßriger $AgNO_3$-Lösung fiel schwarzes Silber aus.

An der Luft zerfloß die Verbindung; unter Stickstoff aufbewahrt war sie haltbar.

In Benzol, Chloroform, Äther, Tetrahydrofuran war die Substanz gut, in Petroläther schlecht und in Methanol und Wasser nicht löslich.

Oberhalb 70°C schmolz die Verbindung unter Zersetzung.

Die Analyse ergab für die Verbindung die Zusammensetzung P_3Ph_5.

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung:

a) Substanzeinwaage	S = 0.3470 g	b) S = 0.1892 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 31.4 g	L = 31.4 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.117°C	Δt = 0.063°C

Phosphorbestimmung als Magnesium-pyrophosphat:

Substanzeinwaage 210.0 mg

Auswaage an $Mg_2P_2O_7$ 142.3 mg

Analysenergebnis

P_3Ph_5: a) $M_{gef.}$ 481.7 $M_{ber.}$ 478.5

b) $M_{gef.}$ 487.7

$P_{gef.}$ 18.86 % $P_{ber.}$ 19.42 %

Ergebnis: Ph_2PH kondensiert mit $PhPBr_2$ schon bei Zimmertemperatur im Molverhältnis 2 : 1 zu farblosem P_3Ph_5, wobei der freigewordene Bromwasserstoff mit $NÄt_3$ als $[NÄt_3H]Br$ abgefangen wurde.

V. Umsetzung von Organo-halogen-phosphanen $R_{3-n}PX_n$ mit Organo-alkali-phosphanen $R_{3-n}PM_n$

1. Triphosphane

Versuch 8a: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit $PhPCl_2$ in Äther und Benzol

Zu einer Suspension von 55.8 mMol Ph_2PNa in Äther (dargestellt aus 100 ml (55.8 mMol) Ph_2PCl nach der Vorschrift auf Seite 40) wurde bei -20°C unter Stickstoff eine Lösung von 1.50 ml (11.3 mMol) $PhPCl_2$ in 50 ml Äther getropft. Ph_2PNa war somit im Überschuß vorhanden, was leicht an der gelben Farbe dieser Kristalle erkannt werden konnte. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf Zimmertemperatur wurde der Äther abfiltriert. Im Filterrückstand verblieb neben dem überschüssigen Ph_2PNa das gesamte, eingesetzte Halogenid als NaCl (Die Halogentitration des Filterrückstandes ergab einen Halogengehalt von 23.2 mMol).

Aus dem klaren, halogenfreien Ätherfiltrat wurde der Äther im Vakuum abgezogen. Es blieb eine gelbliche Festsubstanz zurück, aus der P_3Ph_5 nach Umfällen aus Chloroform/Petroläther in Form farbloser Kristalle erhalten wurde.

Die Eigenschaften der Verbindung stimmten mit dem in Versuch 7 erhaltenen Produkt überein.

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung

a) Substanzeinwaage	S = 0.1944 g	b) S = 0.2107 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.65 g	L = 21.65 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.095°C	Δt = 0.105°C

Phosphorbestimmung:

a) als Magnesium-pyrophosphat:	Substanzeinwaage	523.0 mg
	Auswaage an $Mg_2P_2O_7$	356.8 mg
b) als Ammonium-molybdato-phosphat:	Substanzeinwaage	98.63 mg
	Auswaage	1359.40 mg

Analysenergebnis

P_3Ph_5: a) $M_{gef.}$ 482 $M_{ber.}$ 478.5

b) $M_{gef.}$ 473

a) $P_{gef.}$ 18.99% $P_{ber.}$ 19.42%

b) $P_{gef.}$ 19.76%

Analog verlief eine Umsetzung in benzolischer Lösung. Hier konnten durch langsames Einengen der benzolischen Lösung unter reduziertem Druck schöne, farblose Nadeln von P_3Ph_5 erhalten werden.

Ergebnis: Durch Umsetzung einer Suspension von überschüssigem Ph_2PNa in Äther oder Benzol mit $PhPCl_2$ läßt sich P_3Ph_5 darstellen.

Versuch 8b: Umsetzung von Ph_2PNa mit $PhPCl_2$ im Molverhältnis 2 : 1 in Tetrahydrofuran

113 ml einer 0.42n Lösung (47.5 mMol) von Ph_2PNa in Tetrahydrofuran wurden bei -40° bis -30°C unter Stickstoff zu einer Lösung von 4.25 g $PhPCl_2$ (23.7 mMol) in Tetrahydrofuran getropft. Die rote Lösung von Ph_2PNa entfärbte sich augenblicklich, und ein farbloser Niederschlag von NaCl fiel aus.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur abgezogen und der farblose Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Benzolextrakten konnte das P_3Ph_5 in quantitativer Ausbeute und in solcher Reinheit gewonnen werden, daß jede weitere Reinigung sich erübrigte. Die Ausbeute betrug 96% (10.813 g = 22.6 mMol).

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung

a) Substanzeinwaage S = 0.1786 g b) S = 0.1715 g
Gefrierpunktserniedrigung $\Delta t = 0.09^{\circ}C$ $\Delta t = 0.085^{\circ}C$
Lösungsmittel (Benzol) L = 21.9 g L = 21.9 g

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat
Substanzeinwaage 160.35 mg
Auswaage 2145.3 mg

Analysenergebnis

P_3Ph_5: a) $M_{gef.}$ 462.1 $M_{ber.}$ 478.5
b) $M_{gef.}$ 469.9
$P_{gef.}$ 19.19% $P_{ber.}$ 19.42%
$C_{gef.}$ 72.80% $C_{ber.}$ 75.30% [35]
$H_{gef.}$ 5.37% $H_{ber.}$ 5.27%

Die unter b) angeführte Molekulargewichtsbestimmung wurde mit einer Probe vorgenommen, die 14 Tage lang unter Stickstoff bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war.

Ergebnis: Besonders reines P_3Ph_5 läßt sich durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Ph_2PNa, gelöst in Tetrahydrofuran, mit $PhPCl_2$ gewinnen. Die Ausbeute ist hierbei quantitativ.

Versuch 9: Umsetzung von P_3Ph_5 mit überschüssigem MeJ

Zu einer Lösung von 5.4071 g (11.3 mMol) P_3Ph_5 in 100 ml Benzol wurden 15.0 g (106 mMol Methyljodid MeJ gegeben. Nach drei bis vier Stunden Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich im Reaktionskolben feine, gelbe Nadeln

[35] Es fiel auf, daß die Kohlenstoffwerte bei der C-H-Bestimmung bei Phenyl-phosphanen durchwegs zu niedrig ausfielen. Deshalb wurde zweimal sublimiertes $P_2(C_6H_5)_4$ als Testsubstanz verbrannt: $C_{gef.}$ 76.39%, $C_{ber.}$ 77.8%.

abgesetzt; diese wurden abfiltriert und im HV getrocknet. Nach dem Zersetzungspunkt von 239° (Literatur: 241°C) und dem Analysenergebnis handelte es sich um $[Ph_2Me_2P]J$.

Analysendaten

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat:
Substanzeinwaage 147.4 mg
Auswaage 1026.9 mg (Molybdato-phosphat)
Jodidbestimmung: Substanzeinwaage 125.3 mg
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 10.2 ml
Verbrauch an 0.1n KSCN 6.4 ml

Analysenergebnis

$[Ph_2Me_2P]J$:	$P_{gef.}$	9.99%	$P_{ber.}$	9.05%
	$J_{gef.}$	38.49%	$J_{ber.}$	37.10%
	$C_{gef.}$	48.77%	$C_{ber.}$	49.15%
	$H_{gef.}$	4.72%	$H_{ber.}$	4.72%

Noch sechs Tage nach Zugabe von MeJ zu der benzolischen Lösung von P_3Ph_5 fielen feine Kristallnadeln aus. Diese waren jedoch durch anhaftendes Jod verunreinigt, wie auch die Benzollösung durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt war. Deshalb konnte auch kein weiteres Spaltprodukt eindeutig identifiziert werden.

Ergebnis: P_3Ph_5 reagiert mit überschüssigem MeJ in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur unter Spaltung der P-P-Bindungen. Als Reaktionsprodukt konnte hierbei $[Ph_2Me_2P]J$ gefaßt werden.

Versuch 10: Umsetzung von überschüssigem $Ät_2PLi$ mit $ÄtPCl_2$

Zu 6.3 g (70 mMol) $Ät_2PH$, gelöst in 20 ml Äther, wurden bei Zimmertemperatur unter Stickstoff 35 ml einer 2n ätherischen BuLi-Lösung (70 mMol) getropft. Unter Rückfluß und Butanentwicklung vollzog sich die Umsetzung zu $Ät_2PLi$. Anschließend wurde der Kolben in ein Kühlbad von -40°C gebracht und unter Rühren eine Lösung von 4.10 g (31.3 mMol) $ÄtPCl_2$ eingetropft. Es fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Der Äther wurde bei -10°C im Vakuum abgezogen; er war phosphor- und halogenfrei. Aus dem im Reaktionskolben verbliebenen, feuchten, orangefarbenen Rückstand wurde bei 95°C im HV eine farblose, halogenfreie Flüssigkeit abdestilliert. Diese konnte durch wiederholte Destillation im HV, die sich über mehrere Tage hin erstreckte, in zwei Kompo-

nenten aufgeteilt werden: Aus dem auf Zimmertemperatur belassenen Destillationskolben destillierte langsam im HV der flüchtigere Anteil (Fraktion 1) in eine mit festem CO_2 gekühlte Vorlage, während die bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Komponente (Fraktion 2) im Kolben zurückblieb.

Beide Flüssigkeiten waren an der Luft selbstentzündlich, so daß sie zur weiteren Untersuchung gesondert im HV in kleinere Ampullen abgefüllt werden mußten.

Nach dem Analysenergebnis ergibt sich für die Fraktion 2 die Formel P_3Ph_5. Fraktion 1 entsprach keiner definierten Verbindung:

Analysendaten

Fraktion 1

Molekulargewichtsbestimmung
Substanzeinwaage S = 92.5 mg
Lösungsmittel (Benzol) L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung Δt = 0.140°C
Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat
Substanzeinwaage 42.9 mg
Auswaage 934.9 mg (Molybdato-phosphat)

Fraktion 2

Molekulargewichtsbestimmung

	a)	b)
Substanzeinwaage	S = 0.1388 g	S = 0.1217 g
Lösungsmittel (Benzol	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.141°C	Δt = 0.118°C

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat
Substanzeinwaage 36.9 mg
Auswaage 1031 mg (Molybdato-phosphat)

Analysenergebnis

Fraktion 1

$M_{gef.}$ 153.9
$P_{gef.}$ 31.26%

$M_{ber.}$ für $P_3Ät_5$ 238.2
$P_{ber.}$ für $P_3Ät_5$ 39.04 %
$M_{ber.}$ für $P_2Ät_4$ 178.2
$M_{ber.}$ für $PÄt_3$ 118.2
$P_{ber.}$ für $P_2Ät_4$ 34.76%
$P_{ber.}$ für $PÄt_3$ 26.21 %

Fraktion 2

$P_3Ät_5$	a) $M_{gef.}$	229.3	$M_{ber.}$	238.2
	b) $M_{gef.}$	240.2		
	$P_{gef.}$	40.08%	$P_{ber.}$	39.04%
	$C_{gef.}$	50.80%	$C_{ber.}$	50.50%
	$H_{gef.}$	10.65%	$H_{ber.}$	10.50%

Die Ausbeute an Fraktion 2 betrug 1.1488 g (4.82 mMol) $P_3Ät_5$.

In dem orangefarbenen Rückstand, der bei der erstmaligen Destillation im HV bei 95°C zurückblieb, war neben einer geringen Menge überschüssigem $Ät_2PLi$ das gesamte, eingesetzte Halogenid als LiCl enthalten (durch Halogentitration wurden 62.1 mMol ermittelt). Die orangene Farbe des Niederschlages rührte von einer mit dem LiCl gleichzeitig entstandenen, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlöslichen, an der Luft selbstentzündlichen phosphororganischen Substanz her.

Ergebnis: Durch Umsetzung von überschüssigem $Ät_2PLi$ mit $ÄtPCl_2$ konnte farbloses, flüssiges $P_3Ät_5$ in 15proz. Ausbeute erhalten werden.

2. Tetraphosphane

Versuch 11: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit PBr_3 bei -40°C und 0°C

Zu einer Suspension von 55.8 mMol Ph_2PNa in 50 ml Äther (dargestellt aus 10.0 ml (55.8 mMol) Ph_2PCl nach der Vorschrift auf Seite 40) wurden bei -40°C unter Rühren 4.20 g (15.5 mMol) PBr_3 in 35 ml Äther getropft. Es wurde noch eine Stunde gerührt, dann der Äther durch eine Tieftemperaturfritte abfiltriert. Aus dem eingeengten Ätherfiltrat wurde ein orangefarbenes, stark halogenhaltiges Öl erhalten. Eine einheitliche Verbindung ließ sich hieraus nicht isolieren.

Ebenso verlief eine Umsetzung von einer Suspension von 111.6 mMol Ph_2PNa in Benzol (dargestellt aus 20.0 ml Ph_2PCl nach der Vorschrift auf Seite 40) mit 6.30 g (23.3 mMol) PBr_3 in Benzol bei 0°C. Das Benzol war infolge der Gefrierpunktserniedrigung noch flüssig.

Ergebnis: Die Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit PBr_3 bei Temperaturen von 0°C und darunter verläuft nicht vollständig; es lassen sich keine halogenfreien Verbindungen isolieren.

Versuch 12: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit PBr_3 bei Zimmertemperatur

Auf eine eingefrorene Suspension von 83.7 mMol Ph_2PNa in 100 ml Benzol (dargestellt aus 15.0 ml (83.7 mMol) Ph_2PCl nach der Vorschrift auf Seite 40) wurde eine Lösung von 5.70 g (21.1 mMol) PBr_3 in 25 ml Benzol aufkondensiert. Beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur trat eine Farbvertiefung von gelb nach dunkelbraun ein. Zugleich setzte sich ein brauner Festkörper ab. Die dunkel gefürbte Benzollösung wurde abfiltriert; sie war halogenfrei. Das gesamte, eingesetzte Halogenid befand sich im Filterrückstand als NaBr (die Halogentitration ergab 62.8 mMol Br'). Daneben war aber noch im Filterrückstand eine braune, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche phosphor-organische Substanz.

Aus dem Benzolfiltrat, aus dem beim Stehen ebenfalls braune Flocken ausgefallen waren, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Eine braune Substanz verblieb im Rückstand, deren uneinheitliche Zusammensetzung schon unter dem Mikroskop zu erkennen war. Deshalb wurde versucht, das Produkt durch Umfällen aus Benzol Petroläther zu reinigen. Die so erhaltene gelbe Substanz war noch nicht rein; die aus den Molekulargewichts- und Phosphor-bestimmungen erhaltenen Werte streuten stark.

Eine "Reinigung" des Produktes konnte durch Sublimation im HV bei 150°C erzielt werden. Der größte Teil der zur Sublimation eingesetzten Substanz sublimierte als farbloses P_2Ph_4 ab, während nur ein geringer brauner Sublimationsrückstand übrig blieb (ca. 23% P enthaltend).

Das sublimierte P_2Ph_4 schmolz bei 121°C (Literatur: 125°C).

Analysendaten (des Sublimats)

Molekulargewichtsbestimmung:

	a)	b
Substanzeinwaage	S = 0.2071 g	S = 0.1403 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.135°C	Δt = 0.090°C

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat

Substanzeinwaage 113.3 mg

Auswaage 1310.0 mg (Molybdato-phosphat)

Analysenergebnis

P_2Ph_4: a) $M_{gef.}$ 357.3 $M_{ber.}$ 370.4

b) $M_{gef.}$ 363.0

$P_{gef.}$ 16.6% $P_{ber.}$ 16.8%

Ergebnis: Bei der Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit PBr_3 bei Zimmertemperatur konnte als Reaktionsprodukt nur P_2Ph_4 erhalten werden.

Versuch 13: Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 3 : 1

Zu 3.23 g (23.5 mMol) PCl_3 in 50 ml Tetrahydrofuran wurden langsam unter Rühren 100 ml einer 0.71n Ph_2PNa-Lösung (71.0 mMol) in Tetrahydrofuran getropft. Die eingetropfte, rote Ph_2PNa-Lösung wurde sofort entfärbt; es fiel ein gelblicher Niederschlag aus. Nach Zugabe von $^2/_3$ der Ph_2PNa-Lösung färbte sich der Kolbeninhalt plötzlich dunkelbraun, und braune Flocken setzten sich an der Kolbenwand fest. Die restliche Ph_2PNa-Lösung wurde noch zugetropft und anschließend wurde noch drei Stunden lang gerührt. Aus der Reaktionslösung wurde das Tetrahydrofuran im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Die braunen Flocken gingen dabei nur mehr teilweise in Lösung. Bei Zugabe von Petroläther zur benzolischen Lösung fiel eine gelbliche Substanz aus. Diese Reinigungsoperation mittels Umfällen der Verbindung aus Benzol/Petroläther wurde mehrere Male wiederholt. Es wurde so schließlich farbloses P_2Ph_4 erhalten:
Schmelzpunkt 121°C (Literatur 125°C).

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung

a) Substanzeinwaage	S = 0.1841 g	b) S = 0.1910 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.12°C	Δt = 0.12°C

Analysenergebnis

P_2Ph_4 a) $M_{gef.}$ 357.5
b) $M_{gef.}$ 370.7
$M_{ber.}$ 370.4

Mit diesem Versuch war bewiesen, daß die Bildung von P_2Ph_4 schon bei Zimmertemperatur eingetreten sein mußte.

Ein weiterer Versuch wurde unternommen, bei dem P_2Ph_4 von den übrigen Reaktionsprodukten durch Sublimation bei höherer Temperatur abgetrennt wurde:

2.0634 g (15.0 mMol) PCl_3 wurden mit 81 ml einer 0.56n (45.36 mMol, 9.4426 g) Ph_2PNa-Lösung in Tetrahydrofuran, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben, umgesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im HV getrocknet. Er enthielt das gesamte, eingesetzte Halogenid als NaCl (die Halogentitration ergab 44.5 mMol Cl'); daneben waren noch 975.4 mg braune Substanz (I)

ausgefallen. NaCl konnte davon mit Wasser abgetrennt werden.

Das dunkle, halogenfreie Tetrahydrofuranfiltrat wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt und der braune Rückstand im HV, zuerst bei 150°C, dann bei 200°C sublimiert. Von 7.7 g eingesetzter Substanz sublimierten insgesamt 5.849 g (15.8 mMol) als P_2Ph_4 (II) ab. Der Rest war ein brauner, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Sublimationsrückstand (III).

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung des sublimierten P_2Ph_4 (II):

Substanzeinwaage S = 0.3240 g
Lösungsmittel (Benzol) L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung Δt = 0.21°C

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat

a) der mit dem NaCl im Filterrückstand verbliebenen Substanz (I)
   Substanzeinwaage 109.3 mg
   Auswaage 2183.0 mg (Molybdato-phosphat)
b) des sublimierten $P_2(C_6H_5)_4$ (II)
   Substanzeinwaage 162.1 mg
   Auswaage 1882.4 mg (Molybdato-phosphat)
c) des braunen Sublimationsrückstandes (III)
   Substanzeinwaage 212.7 mg
   Auswaage 4474.2 mg

Analysenergebnis

Molekulargewicht des sublimierten $P_2(C_6H_5)_4$: $M_{gef.}$ 360.1
$M_{ber.}$ 370.4

Phosphorgehalt

a) der mit NaCl im Filterrückstand verbliebenen Substanz (I) $P_{gef.}$ 28.65%
b) des sublimierten $P_2(C_6H_5)_4$ (II) $P_{gef.}$ 16.6 %
$P_{ber.}$ 16.8 %
c) des braunen Sublimationsrückstandes (III) $P_{gef.}$ 30.18%

Das Analysenergebnis zeigt, daß die Zusammensetzung der mit dem NaCl im Filterrückstand verbliebenen Substanz (I) (28,65% P) gleich ist der Zusammensetzung des Sublimationsrückstandes (III) (30,18% P) und daß hierin noch ein beträchtlicher Anteil an Ph_2P-Gruppen gebunden ist. Da von den 45.36 mMol als Ph_2PNa eingesetzten Ph_2P-Gruppen 31.6 mMol im P_2Ph_4 auftreten (II), muß der Rest von 13.76 mMol Ph_2P-Gruppen in den beiden Rückständen ver-

blieben sein, in dem auch noch 15 mMol P (eingesetzt als PCl_3) sich befinden.

Ergebnis: Ph_2PNa reagiert mit PCl_3 im Molverhältnis 3:1 unter Bildung von PPh_4 und einem polymeren Produkt der ungefähren Zusammensetzung $[PPh]_x$.

Versuch 14: Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 2:1

Zu 1.2486 g (9.09 mMol) PCl_3 in 30 ml Tetrahydrofuran wurden 31.5 ml einer 0.58n Ph_2PNa-Lösung (18.27 mMol) getropft. An der Entfärbung der roten Ph_2PNa-Lösung war eine Reaktion erkennbar. Ein orangefarbener Niederschlag setzte sich ab.

Nach beendeter Reaktion wurde das Tetrahydrofuran im Vakuum abgezogen; es war halogenfrei. Im Reaktionskolben verblieb ein orangefarbener, feuchter Rückstand, aus dem im HV eine farblose Flüssigkeit abdestillierte. Die Temperatur des Heizbades wurde dabei bis auf 250°C gesteigert. Zugleich sublimierte eine farblose Substanz in den Kühler. Das Sublimat war 1.9874 g (5.37 mMol) Ph_4P_2 (I); die destillierte Flüssigkeit stellte 1.2884 g (5.84 mMol) Ph_2PCl (II) dar.

Der Destillationsrückstand enthielt neben einer dem eingesetzten Ph_2PNa äquivalenten Menge NaCl (18.27 mMol) noch eine orangefarbene, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche, phosphorhaltige Substanz (III).

Wenn auch die Trennung des sublimierten Ph_4P_2 (I) von dem destillierten Ph_2PCl nicht restlos gelang, so charakterisieren die Analysenwerte die beiden Substanzen genügend:

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung des sublimierten P_2Ph_4 (I):

Substanzeinwaage	S = 0.0844 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.058°C

Molekulargewichtsbestimmung des destillierten Ph_2PCl (II):

Substanzeinwaage	S = 0.1191 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.123°C

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat:

des sublimierten P_2Ph_4 (I):

Substanzeinwaage 111.9 mg

Auswaage 1247.3 mg (Molybdato-phosphat)

des destillierten Ph_2PCl (II):

Substanzeinwaage 117,8 mg

Auswaage 1228,0 mg (Molybdato-phosphat)

Halogenbestimmung des destillierten Ph_2PCl (II):

Substanzeinwaage 148,9 mg

Verbrauch an 0,1n $AgNO_3$ 10 ml

Verbrauch an 0,1n KSCN 3,6 ml

Analysenergebnis

Molekulargewicht des sublimierten $P_2(C_6H_5)_4$ (I):

$M_{gef.}$ 338,9 $M_{ber.}$ 370,4

Molekulargewicht des destillierten $(C_6H_5)_2PCl$ (II):

$M_{gef.}$ 225,5 $M_{ber.}$ 220,5

Phosphorgehalt des sublimierten $P_2(C_6H_5)_4$ (I)

$P_{gef.}$ 15,99% $P_{ber.}$ 16,73%

Phosphorgehalt des destillierten $(C_6H_5)_2PCl$ (II):

$P_{gef.}$ 14,95% $P_{ber.}$ 14,04%

Halogengehalt des destillierten $(C_6H_5)_2PCl$ (II):

$Cl_{gef.}$ 15,24% $Cl_{ber.}$ 16,08%

Nach dem Experimentalergebnis läßt sich folgende Bilanz aufstellen:

Halogenbilanz:

27,27 mMol Cl' eingesetzt als PCl_3

-18,27 mMol Cl'' im Niederschlag als NaCl

9,00 mMol Cl'

- 5,84 mMol Cl' im abdestillierten Ph_2PCl (II)

3,16 mMol Cl' im unlöslichen Rückstand (III)

Ph_2P-Gruppen-Bilanz:

18,27 mMol Ph_2P-Gruppen, eingesetzt als Ph_2PNa

-10,74 mMol Ph_2P-Gruppen im absublimierten P_2Ph_4 (I)

7,53 mMol

- 5,84 mMol Ph_2P-Gruppen im abdestillierten Ph_2PCl (II)

1,69 mMol Ph_2P-Gruppen im unlöslichen Rückstand (III)

Nach der Bilanz befinden sich in dem unlöslichen Rückstand (III) neben 9,09 mMol P, eingesetzt als PCl_3, noch 3,16 mMol Cl' und 1,69 mMol Ph_2P-Gruppen.

Man kann diesen unlöslichen Rückstand (III) als ein Netzwerk von Phosphoratomen betrachten, in dem einzelne Valenzen durch Chlorid, andere durch Ph_2P-Gruppen abgesättigt sind.

Ergebnis: Ph_2PNa reagiert mit PCl_3 im Molverhältnis 2 : 1 unter Bildung von P_2Ph_4, Ph_2PCl und einem Chloratome und Ph_2P-Gruppen enthaltenden Phosphorpolymeren.

Versuch 15: Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 1 : 1

Zu 2.3902 g (17.40 mMol) PCl_3 in 25 ml Tetrahydrofuran wurden 31.0 ml einer 0.56n Ph_2PNa-Lösung (17.36 mMol) in Tetrahydrofuran getropft. Die rote Lösung von Ph_2PNa wurde entfärbt; es fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurde. Er wog 1.2914 g und enthielt neben einer dem eingesetzten Ph_2PNa äquivalenten Menge NaCl (17.36 mMol) noch eine orangefarbene, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlösliche, phosphorhaltige Substanz (I).

Aus der abfiltrierten, klaren Tetrahydrofuranlösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle einkondensiert. Mit dem Tetrahydrofuran destillierten gleichzeitig 5.5 mMol unumgesetztes PCl_3 (II) mit über, wie durch Halogentitration ermittelt wurde.

Als Destillationsrückstand verblieben 3.7604 g (17.05 mMol) farbloses Ph_2PCl (III):

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung des im Destillationsrückstand verbliebenen Ph_2PCl (III):

a) Substanzeinwaage	S = 0.3890 g	b) S = 0.2841 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.41°C	Δt = 0.308°C

Phosphorbestimmung des im Destillationsrückstand verbliebenen Ph_2PCl (III) als Ammonium-molybdato-phosphat:

Substanzeinwaage 424.6 mg

Auswaage 4328.6 mg

Bestimmung des mit dem Tetrahydrofuran abdestillierten, unumgesetzten PCl_3 (II) auf Grund des Halogengehalts der Tetrahydrofuranlösung: Die Tetrahydrofuranlösung wurde im Titrierkolben auf 250 ml aufgefüllt; 10 ml wurden davon zur Halogentitration entnommen:

Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 10.0 ml

Verbrauch an 0.1n KSCN 3.4 ml

Halogenbestimmung des im Destillationsrückstand verbliebenen Ph_2PCl (III):

Substanzeinwaage 377.6 mg

Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$ 17.60 ml

Verbrauch an 0.1n KSCN 0.75 ml

Analysenergebnis

Molekulargewicht des im Destillationsrückstand verbliebenen Ph_2PCl (III):

a) $M_{gef.}$ 221.0

b) $M_{gef.}$ 214.8

$M_{ber.}$ 220.5

Phosphorgehalt des im Destillationsrückstand verbliebenen Ph_2PCl (III):

$P_{gef.}$ 14.62% $P_{ber.}$ 14.04%

Bestimmung des unumgesetzten PCl_3 (II):

Aus der Titration ergibt sich ein Gesamthalogengehalt der Tetrahydrofuranlösung von 16.5 mMol Cl'

dem entsprechen 5.5 mMol PCl_3 (II) in der THF-Lösung.

Halogengehalt des im Destillationsrückstand verbliebenen Ph_2PCl (III):

$Cl_{gef.}$ 15.82% $Cl_{ber.}$ 16.08%

Nach dem Experimentalergebnis läßt sich folgende Bilanz aufstellen:

Halogenbilanz:

52.20 mMol Cl' eingesetzt als PCl_3

-16.50 mMol Cl' als unumgesetztes PCl_3 (III) im abgezogenen THF

35.70 mMol Cl'

-17.36 mMol Cl' im Niederschlag als NaCl

18.34 mMol Cl'

-17.05 mMol Cl' im Destillationsrückstand als Ph_2PCl (III)

1.29 mMol Cl' im unlöslichen Rückstand (I)

Phosphor-Bilanz: (Es ist hier nur der als PCl_3 eingesetzte Phosphor erfaßt)

17.40 mMol P eingesetzt als PCl_3

- 5.50 mMol P als unumgesetztes PCl_3 (II) im abgezogenen THF

11.90 mMol P im unlöslichen Rückstand (I)

Ph_2P-Gruppen-Bilanz

17.36 mMol Ph_2P-Gruppen, eingesetzt als Ph_2PNa
-17.05 mMol Ph_2P-Gruppen im Destillationsrückstand als Ph_2PCl (III)

0.31 mMol

Demnach kann man sich den unlöslichen Rückstand (I) als Netzwerk von Phosphoratomen (11.90 mMol) vorstellen, in dem nur sehr wenig Chlorid (1.29 mMol Cl') und wenig Ph_2P-Gruppen (0.31 mMol) gebunden sind.

Ergebnis: Ph_2PNa reagiert mit PCl_3 im Molverhältnis 1 : 1 angenähert nach der Gleichung

$$3\ Ph_2PNa + 3\ PCl_3 \xrightarrow{-3\ NaCl} 3\ Ph_2PCl + {}^2/_n\,[P]_n + PCl_3$$

Versuch 16: Umsetzung von Ph_2PNa mit $POCl_3$ im Molverhältnis 3 : 1

Zu 1.675 g (10.92 mMol) $POCl_3$ in 20 ml Tetrahydrofuran wurden 58.0 ml einer 0.565n Ph_2PNa-Lösung (32.77 mMol) getropft. Die rote Lösung von Ph_2PNa wurde sofort entfärbt; ein orangefarbener Niederschlag fiel aus. Die Reaktionslösung blieb farblos. Nach beendeter Reaktion wurde das Tetrahydrofuran im HV in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle einkondensiert; es war halogenfrei. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Benzolextrakten wurde nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum eine farblose, halogenfreie Substanz gewonnen, die oberhalb 100°C zu schmelzen anfing; bei 150°C war alles geschmolzen.

Molekulargewichtsbestimmung:

a) Substanzeinwaage	S = 0.1577 g	b) S = 0.2144 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.095°C	Δt = 0.148°C

a) $M_{gef.}$ 386.6 $M_{ber.}$ für $PO(PPh_2)_3$ 602.6
b) $M_{gef.}$ 337.4 $M_{ber.}$ für P_2Ph_4 370.4

Ergebnis: Wie das Ergebnis zeigt, treten an Stelle des erwarteten Tetraphosphans $PO(PPh_2)_3$ nur niedermolekulare Reaktionsprodukte auf in Analogie zur Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 3 : 1 (Versuch 13). Im Gegensatz zu Versuch 13 konnte aber hier durch Sublimation kein reines P_2Ph_4 erhalten werden, was wohl auf den im Reaktionsprodukt anwesenden Sauerstoff zurückzuführen ist, wodurch noch zusätzlich Redoxreaktionen ablaufen können.

Versuch 17: Umsetzung von Ph_2PNa mit $PSCl_3$ im Molverhältnis 3 : 1

Zu 3.3128 g (19.56 mMol) PCl_3 in 30 ml Tetrahydrofuran wurden 86 ml einer 0.684n Ph_2PNa-Lösung (58.82 mMol) in Tetrahydrofuran getropft. Die Entfärbung der roten Ph_2PNa-Lösung zeigte eine Reaktion an. Aus der schwach gelb gefärbten Reaktionslösung setzte sich ein orangefarbener Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wurde im HV in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle einkondensiert; es war hierin kein Halogen mehr nachzuweisen. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Nach Abziehen des Benzols blieb eine gelbliche, halogenfreie Substanz im Rückstand, die aber noch schwefelhaltig war. Das Molekulargewicht dieser Verbindung lag unter dem für das entsprechende Tetraphosphan berechneten:

Molekulargewichtsbestimmung:

Substanzeinwaage	S = 0.4378 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.30°C

$M_{gef.}$ 339.8 $M_{ber.}$ für $PS(PPh_2)_3$ 618.6
$M_{ber.}$ für P_2Ph_4 370.4

Auch durch Sublimation im HV konnte keine definierte Verbindung erhalten werden. Bei höherer Temperatur (150°C) trat ein weiterer Zerfall der Substanz ein: Es bildete sich eine flüssige und eine feste Phase, außerdem war H_2S-Entwicklung festzustellen.

Ergebnis: Die Einwirkung von Ph_2PNa auf $PSCl_3$ im Molverhältnis 3 : 1 führte nicht zu dem gewünschten Tetraphosphan $PS(PPh_2)_3$, es konnten vielmehr nur uneinheitliche, niedermolekulare Produkte nachgewiesen werden.

Versuch 18: Umsetzung von $Ät_2PLi$ mit PCl_3 im Molverhältnis 3 : 1

Durch Umsetzung von 12.0102 g (133.3 mMol) $Ät_2PH$ mit 50.0 ml 2.67n BuLi-Lösung (133.5 mMol) in Äther wurde $Ät_2PLi$ bereitet. Unter Kühlen auf -60° bis -50°C wurden hierzu 5.9426 g (43.27 mMol) PCl_3 gegeben und langsam auf -10°C erwärmt. Es war ein orangefarbener Niederschlag ausgefallen. Die Ätherlösung wurde abfiltriert und aus dem Filtrat der Äther im HV bei -10°C abgezogen. Aus der im Rückstand verbliebenen Flüssigkeit wurde $P_2Ät_4$ abdestilliert:

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung:

a) Substanzeinwaage	S = 0.3078 g	b) S = 0.1490 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.405°C	Δt = 0.200°C

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat:

Substanzeinwaage 61.9 mg

Auswaage 1495.9 mg (Molybdato-phosphat)

Analysenergebnis

$P_2Ät_4$: a) $M_{gef.}$ 176.9 $M_{ber.}$ 178.2

b) $M_{gef.}$ 173.5

$P_{gef.}$	34.51%	$P_{ber.}$	34.80%
$C_{gef.}$	52.79%	$C_{ber.}$	54.00%
$H_{gef.}$	11.37%	$H_{ber.}$	11.31%

Zum Vergleich seien die für das entsprechende Tetraphosphan berechneten Werte angeführt:

$P(PÄt_2)_3$:

$M_{ber.}$	297.9
$P_{ber.}$	41.6%
$C_{ber.}$	48.4%
$H_{ber.}$	10.1%

Bei einer weiteren Umsetzung wurde versucht, das entstandene $P_2Ät_4$ quantitativ zu erfassen:

85.44 mMol $Ät_2PLi$ (Dargestellt aus 7.6976 g (85.44 mMol) $Ät_2PH$ und 31.5 ml 2.70n (85.05 mMol) BuLi-Lösung) wurden wie im vorhergehenden Versuch mit 3.9013 g (28.39 mMol) PCl_3 in ätherischer Lösung zur Umsetzung gebracht. Der Äther wurde bei -40°C im HV abgezogen; er war halogen- und phosphorfrei. Anschließend wurde bei 100°C im HV das entstandene $P_2Ät_4$ abdestilliert: insgesamt waren es 5.6971 g (31.97 mMol) $P_2Ät_4$, das durch sein Molekulargewicht charakterisiert wurde:

Molekulargewichtsbestimmung des $P_2Ät_4$:

a) Substanzeinwaage	S = 0.2079 g	b) S = 0.3060 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.285°C	Δt = 0.405°C

Molekulargewicht: $Ät_4P_2$ a) $M_{gef.}$ 169.9 $M_{ber.}$ 178.2
b) $M_{gef.}$ 175.9

Im Destillationsrückstand verblieb neben einer orangefarbenen, in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlöslichen, an der Luft selbstentzündlichen, polymeren Phosphorverbindung das gesamte, eingesetzte Halogenid als LiCl. LiCl wurde von dem phosphorhaltigen Produkt mit Wasser getrennt und durch Halogentitration bestimmt (es wurden 84.6 mMol Cl' gefunden).

Aus der $Ät_2P$-Gruppen- und Phosphor-Bilanz ergibt sich die Zusammensetzung des orangefarbenen Destillationsrückstandes:

85.44 mMol $Ät_2P$-Gruppen, eingesetzt als $Ät_2PLi$
-63.94 mMol $Ät_2P$-Gruppen im abdestillierten $P_2Ät_4$

21.50 mMol $Ät_2P$-Gruppen im orangefarbenen Destillationsrückstand

Außerdem mußten sich in dem orangefarbenen Destillationsrückstand 28.39 mMol P (eingesetzt als PCl_3) befinden.

Die Zusammensetzung des orangefarbenen Destillationsrückstandes entsprach somit der Formel $P_n(PÄt_2)_m$, wobei $n > m$.

Bei der analogen Umsetzung von Ph_2PNa mit PCl_3 im Molverhältnis 3: 1 (Versuch 13) wurde neben P_2Ph_4 ein brauner, polymerer Rückstand der Formel $P_n(PPh_2)_n$ erhalten.

Ergebnis: $Ät_2PLi$ reagiert mit PCl_3 im Molverhältnis 3 : 1 unter Bildung von $P_2Ät_4$ und einer polymeren Verbindung der Formel $P_n(PÄt_2)_m$ ($n > m$).

3. Hexaphosphane

Versuch 19: Umsetzung von überschüssigem Ph_2PNa mit P_2J_4

Bei dieser Umsetzung schien Benzol als inertes Reaktionsmedium geeigneter zu sein als Tetrahydrofuran und Äther, da letztere durch Phosphorjodide und Phosphorbromide gespalten werden (W. Gösele, Dissertation, Universität München 1954). Zu einer Suspension von 9.9654 g (17.5 mMol) P_2J_4 in Benzol wurde eine Suspension von 83.64 mMol Ph_2PNa (dargestellt aus 15.0 ml (83.64 mMol) Ph_2PCl nach der Vorschrift auf Seite 40) in Benzol gegeben. Da keine Veränderung bei Zimmertemperatur zu erkennen war, wurde drei Stunden lang am Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung färbte sich dabei dunkel; es waren

aber immer noch unumgesetzte Kristalle von P_2J_4 zu sehen. Aus der abfiltrierten dunklen Benzollösung wurde ein brauner Festkörper gewonnen, aus dem sich keine definierte Verbindung isolieren ließ.

Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur wiederholt: Eine Suspension von 5.6857 g (9.98 mMol) P_2J_4 in Benzol wurde mit einer Suspension von Ph_2PNa (dargestellt aus 15.0 ml (83.64 mMol Ph_2PCl nach der Vorschrift auf Seite 40) in Benzol drei Tage lang bei Zimmertemperatur unter Stickstoff gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich etwas dunkel; es war aber noch unumgesetztes P_2J_4 im Reaktionsgemisch zu erkennen. Das halogenfreie, dunkle Benzolfiltrat wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt und der braune Rückstand mit Benzol Petroläther zu reinigen versucht. Die hierbei erhaltene, gelbe Verbindung war aber noch nicht rein, wie die streuenden Werte der Phosphor- und Molekulargewichtsbestimmungen anzeigten.

$P_{gef.}$	19.31%	17.19%	12.17%	$P_{ber.}$ für P_2Ph_4	16.73%
$M_{gef.}$	463.7	380.1	427.3	$M_{ber.}$ für P_2Ph_4	370.4

Die Molekulargewichte lagen im Durchschnitt um die Hälfte niedriger als das für Ph_8P_6 errechnete von 802.7.

Durch Sublimation konnte eine "Reinigung" erzielt werden. Bei 150°C sublimierte im HV farbloses P_2Ph_4 ab.

Molekulargewichtsbestimmung:

Substanzeinwaage	S = 0.1335 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.85°C

Molekulargewicht: P_2Ph_4: $M_{gef.}$ 365.8 $M_{ber.}$ 370.4

Der Schmelzpunkt des sublimierten P_2Ph_4 lag bei 121°C (Literatur: 125°C).

Ergebnis: Ph_2PNa reagiert mit P_2J_4 in Benzol bei Zimmertemperatur sehr langsam. Als Reaktionsprodukt konnte P_2Ph_4 nachgewiesen werden.

4. Dekaphosphane

Versuch 20: Umsetzung von $PhPLi_2$ mit PCl_3 im Molverhältnis 3 : 2

Zu 13.1997 g (119.9 mMol) $PhPH_2$ in 25 ml Äther wurden bei Zimmertemperatur 136 ml einer 1.76n (239.4 mMol) BuLi-Lösung getropft. Unter Rückfluß und Butanentwicklung vollzog sich die Umsetzung zu 119.9 mMol $PhPLi_2$. Die gelbe Suspension von $PhPLi_2$ wurde mit fester Kohlensäure auf -78°C heruntergekühlt und dazu langsam eine Lösung von 11.0131 g (80.2 mMol) PCl_3 in 15 ml Äther getropft. Es setzte eine heftige Reaktion ein, in deren Verlauf sich der Kolbeninhalt unter Ausscheidung eines Niederschlages orange und dann rot färbte, um bei weiterem Zutropfen von PCl_3 wieder nach gelb umzuschlagen. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur gebracht und der Äther abfiltriert.

Nur wenig Substanz blieb nach dem Einengen des Filtrats im HV zur Trockne zurück. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts konnte aus dem Filterrückstand gewonnen werden, aus dem das bei der Reaktion mitentstandene LiCl mit Wasser ausgewaschen wurde. Die zurückgebliebene, gelbe, halogenfreie Substanz wurde im HV getrocknet. Sie war sehr gut löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und Trichloräthylen, schlecht in Äther und unlöslich in n-Hexan, Petroläther, Methanol und Wasser.

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung:

a) Substanzeinwaage	S = 0.2994 g	b) S = 0.3110 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.090°C	Δt = 0.095°C

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat

a) Substanzeinwaage	98.2 mg
Auswaage	2786.6 mg (Molybdato-phosphat)
b) Substanzeinwaage	164.1 mg
Auswaage	4585.1 mg (Molybdato-phosphat)

Analysenergebnis

$P_{10}Ph_6$:

a)	$M_{gef.}$ 774.7	$M_{ber.}$ 772.4
b)	$M_{gef.}$ 762.4	
a)	$P_{gef.}$ 40.71%	$P_{ber.}$ 40.10%
b)	$P_{gef.}$ 40.08%	

Eine weitere Umsetzung wurde unter Ausschluß von Wasser, sonst aber analog dem vorhergehenden Versuch durchgeführt:

9.7700 g (88.7 mMol) $PhPH_2$ wurden mit 73 ml einer 2.44n (178.1 mMol) BuLi-Lösung zu $PhPLi_2$ umgesetzt und dazu bei -78°C 8.0273 g (58.4 mMol) PCl_3 in Äther getropft.

Nach beendeter Reaktion wurde der Äther im HV abgezogen und der gelbe Rückstand mit Benzol extrahiert. Im Extraktionsrückstand verblieb farbloses LiCl.

Aus dem Benzolextrakt wurde nach Abziehen des Lösungsmittels im HV zur Trockne dieselbe gelbe Verbindung der Zusammensetzung $P_{10}Ph_2$ erhalten.

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung:

Substanzeinwaage S = 0.2240 g

Lösungsmittel (Benzol) L = 21.9 g

Gefrierpunktserniedrigung Δt = 0.068°C

Phosphorbestimmung als Ammonium-molybdato-phosphat

Substanzeinwaage 128.5 mg

Auswaage 3576.8 mg (Molybdato-phosphat)

Analysenergebnis

$P_{10}Ph_6$:				
	$M_{gef.}$	767.1	$M_{ber.}$	772.4
	$P_{gef.}$	39.93%	$P_{ber.}$	40.10%
	$C_{gef.}$	54.2 %	$C_{ber.}$	56.0 %
	$H_{gef.}$	4.2 %	$H_{ber.}$	3.9 %

(bezüglich des Kohlenstoffwertes beachte man Fußnote 37 auf Seite 50).

Eine Probe der Verbindung $P_{10}Ph_6$ wurde drei Stunden lang im HV auf 110°-120°C erhitzt; anschließend wurde davon das Molekulargewicht bestimmt.

Substanzeinwaage S = 0.1642 g

Lösungsmittel (Benzol) L = 21.9 g

Gefrierpunktserniedrigung Δt = 0.043°C;

daraus errechnet sich für die auf 120°C erhitzte Verbindung ein Molekulargewicht von $M_{gef.}$ 889.3

$P_{10}Ph_6$: $M_{ber.}$ 772.4

Ergebnis: $PhPLi_2$ reagiert mit PCl_3 im Molverhältnis 3 : 2 unter Bildung einer gelben Verbindung der Formel $P_{10}Ph_6$.

Versuch 21: Umsetzung von $PhPLi_2$ mit $POCl_3$ im Molverhältnis 3 : 2

Zu 15.0373 g (136.6 mMol) $PhPH_2$ wurden bei Zimmertemperatur 101 ml einer 2.7n BuLi-Lösung (272.7 mMol) in Äther getropft. Es setzte eine Butanentwicklung ein und zugleich fiel eine gelbe Suspension von $PhPLi_2$ aus. Unter Rühren und Kühlen auf -78°C wurde eine Lösung von 13.8782 g (90.5 mMol) $POCl_3$ in Äther dazugetropft. Es trat eine heftige Reaktion ein, in deren Verlauf sich der Kolbeninhalt unter Ausscheidung eines Niederschlags orange und dann rot färbte, um bei weiterem Zutropfen von $POCl_3$ wieder nach gelb umzuschlagen. Der Äther wurde im HV abgezogen und der gelbe Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach dem Einengen des Benzolextraktes zur Trockne wurde eine gelbe, halogenfreie Verbindung erhalten, die in Benzol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform sehr gut, in Äther schlecht und in n-Hexan nicht löslich war. Die Analyse ergab für die Verbindung die Formel $P_{10}Ph_6O_4$:

Analysendaten

Molekulargewichtsbestimmung:

a) Substanzeinwaage	S = 0.3068 g	b) S = 0.3598 g
Lösungsmittel (Benzol)	L = 21.9 g	L = 21.9 g
Gefrierpunktserniedrigung	Δt = 0.086°C	Δt = 0.102°C

Phosphorbestimmund als Ammonium-molybdato-phosphat

a) Substanzeinwaage 156.7 mg
Auswaage 4005.0 mg (Molybdato-phosphat)

b) Substanzeinwaage 226.9 mg
Auswaage 5832.1 mg (Molybdato-phosphat)

Analysenergebnis

$P_{10}Ph_6O_4$:

a) $M_{gef.}$ 830.8
b) $M_{gef.}$ 821.4
$M_{ber.}$ 836.4

a) $P_{gef.}$ 36.66%
b) $P_{gef.}$ 36.87%
$P_{ber.}$ 37.03%

Ergebnis: $PhPLi_2$ reagiert mit $POCl_3$ im Molverhältnis 3: 2 unter Bildung einer gelben Verbindung der Formel $P_{10}Ph_6O_4$.

Zusammenfassung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung organo-substituierter Oligophosphane mit mehr als zwei Phosphoratomen im Molekül.

Eine einfache Synthese bot sich in der Enthalogenierung von Halogenphosphanen mittels Quecksilber. Sie führte bei Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ zum Erfolg. In einer einstufigen Reaktionsfolge konnte nach

$$4\ PhPBr_2 + 8\ Hg \longrightarrow (PPh)_4 + 4\ Hg_2Br_2$$

Tetraphenyl-cyclotetraphosphan $(PPh)_4$ in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Es zeigte sich jedoch, daß dieses Reaktionsprinzip nur in sehr begrenztem Umfange anwendbar ist. So setzt die Anwesenheit einer zweiten Phenylgruppe im Diphenyl-brom-phosphan Ph_2PBr im Vergleich zu Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ die Reaktionsfähigkeit des an Phosphor gebundenen Halogenatoms derart herab, daß mit Quecksilber bis 80°C keine Kondensation erzielt werden konnte. Auch auf Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ und Äthyl-dichlorphosphan $ÄtPCl_2$ ließ sich das Reaktionsprinzip infolge der raschen Abnahme der Reaktionsfähigkeit der an Phosphor gebundenen Halogenatome mit abnehmender Polarisierbarkeit:

$$J > Br > Cl$$

bei Temperaturen bis 80°C nicht übertragen.

Die Anwendung höherer Temperaturen verbietet die mit wachsender Molekülgröße der Oligophosphane rasch zunehmende thermische Instabilität dieser Verbindungen.

Dagegen gelangt man durch Kondensation von Phenyl-dibrom-phosphan $PhPBr_2$ mit Diphenyl-phosphan Ph_2PH (Molverhältnis 1 : 2) schon bei Temperaturen unterhalb 0°C ohne Kondensationsmittel zu einer ätherunlöslichen, farblosen Verbindung der Zusammensetzung $P_3Ph_5 \cdot 2\ HBr$, während die gleiche Umsetzung unter Verwendung von Triäthylamin NAt_3 als Kondensationsmittel zu freiem Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 führte.

Auch die Kondensation von Alkali-phosphanen mit Chlor-phosphanen ermöglichte die Darstellung von Oligophosphanen unter milden Reaktionsbedingungen.

So führte die Kondensation von Diphenylphosphan-natrium Ph_2PNa mit Phenyl-dichlor-phosphan $PhPCl_2$ zu Penta-phenyl-triphosphan P_3Ph_5:

$$2\ Ph_2PNa + PhPCl_2 \xrightarrow{-\ 2\ NaCl} Ph_2P\text{-}P(Ph)\text{-}PPh_2$$

Durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch Verwendung von Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium, konnte die Darstellung der Verbindung quantitativ gestaltet werden.

Auch Pentaäthyl-triphosphan $P_3Ät_5$ ließ sich auf ähnliche Weise, wenn auch weniger glatt als Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5, synthetisieren.

Bemerkenswert ist die geringe thermische Stabilität von Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 im Vergleich zum Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4. So zersetzt sich Pentaphenyl-triphosphan P_3Ph_5 schon oberhalb 70°C, während Tetraphenyl-diphosphan P_2Ph_4 noch bei 260°C/1 Torr unzersetzt destilliert werden kann.

Die Versuche, durch Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3, Phosphor-oxy-chlorid $POCl_3$, Phosphor-thio-chlorid $PSCl_3$, sowie von Diäthyl-phosphan-lithium Ph_2PLi mit Phosphor-trichlorid PCl_3 stabile Tetraphosphane zu erhalten, blieben erfolglos.

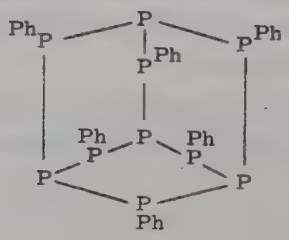
Der Verlauf der Reaktion zwischen Diphenylphosphan-natrium Ph_2PNa mit Phosphor-trichlorid PCl_3 konnte anhand einiger Versuche aufgeklärt werden.

Die Reaktion zwischen Diphenylphosphan-natrium Ph_2PNa, und Tetrajod-diphosphan P_2J_4 verlief nicht unter Bildung des entsprechenden Oktaphenyl-hexaphosphans P_6Ph_8.

Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ hingegen reagierte mit Phosphor-trichlorid PCl_3 nach der Gleichung

$$6\ PhPLi_2 + 4\ PCl_3 \longrightarrow P_{10}Ph_6 + 12\ LiCl,$$

wobei eine gelbe, stabile Verbindung der Formel $P_{10}Ph_6$ isoliert wurde. Auf Grund ihrer Eigenschaften wird der Verbindung Adamantan-Struktur zugeschrieben:



Die besonders regelmäßige, tetracyclische Struktur dieser Verbindung erklärt die Stabilität dieses höheren Oligophosphans.

Dieser Verbindung konnte eine zweite Verbindung der Formel $P_{10}Ph_6O_4$ zur Seite gestellt werden, die sich bei der Umsetzung von Phenylphosphan-dilithium $PhPLi_2$ mit Phosphor-oxy-chlorid $POCl_3$ bildet. Das Produkt dürfte ebenfalls Adamantan-Struktur aufweisen.

Lebenslauf

Geboren:	25. Mai 1933 in München
Eltern:	Emanuel van Ghemen, Kaufmann, und Ehefrau Ida van Ghemen, geb. Mangl
Schulbesuch:	Eintritt in die Volksschule an der Wittelsbacherstraße in München im Herbst 1939. Nach vier Klassen Volksschule Übertritt in das Wilhelmsgymnasium in München. Abschluß des Gymnasiums mit der Reifeprüfung im Juli 1952.
Hochschulstudium:	Immatrikulation an der Universität München. Ablegung des Diplomchemiker-Vorexamens am 10. Mai 1957. Nach Ablegung des Diplomchemiker-Hauptexamens am 15. Mai 1959 Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter Leitung von Professor Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.